

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

www.mep.tno.nl

T 055 549 34 93
F 055 549 32 01
info@mep.tno.nl

TNO-rapport

R 83/01610

Uitloging van kolenas

Datum	februari 1983 N.P., tot vrijgave door BEOP
Auteurs	Ing. R. Gerritsen Ir. J.I. Walpot
Met medewerking van	Ir. B. Boesmans Afdeling Analytische Chemie E. Goldebelt
Projectnummer	8722-50065
Trefwoorden	
Bestemd voor	Bureau Energie-onderzoekprojecten p/a ECN Postbus 1 1755 ZG Petten

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst. Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

INHOUDSOPGAVE

Pag.

SUMMARY

SAMENVATTING EN CONCLUSIES	3
1. INLEIDING	5
2. DOEL VAN HET ONDERZOEK	6
3. PROEFOPZET	7
3.1 Algemeen	7
3.2 Kolomproeven	8
3.3 Cascade-schudproeven	9
3.4 pH-staatproeven	11
4. RESULTATEN	12
4.1 Algemeen	12
4.2 Kolomproeven	12
4.2.1 Algemeen	12
4.2.2 AFBC-as	13
4.2.3 PCC-as	19
4.3 Cascade-schudproeven	22
4.3.1 Algemeen	22
4.3.2 AFBC-as	23
4.3.3 PCC-as	23
4.4 pH-staatproeven	24
5. EVALUATIE VAN DE RESULTATEN	26
5.1 Algemeen	26
5.2 Vergelijking kolomproeven onderling	26
5.3 Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven	28
5.4 Vergelijking AFBC-as en PCC-as	29
5.5 Relatie lab-proeven tot praktijksituatie	31
6. VERVOLGONDERZOEK	33
7. LITERATUUR	34

SUMMARY AND CONCLUSIONS

In the framework of the National Coal Research Programme (NOK): job 2.1.3.5, the fluid-bed combustion of coal, research has been carried out into the long-term leaching characteristics of filter ash, the ash being produced during operation of the 4 MW_{th} AFBB - installation. This research has been carried out on the instructions of the Bureau for Energy Research Projects (BEOP) of the Dutch Energy Research Centre (ECN), a foundation in the Netherlands. Research has also been carried out on PCC-ash, to compare the properties of coal produced by conventional powder-coal installations with those of AFBC-ash.

To make the results suitable for application in actual practice, use has been made of columns, the diameter, height and volumetric flow rate of which have been chosen such that they have different values to assess the influence of these parameters on the leaching characteristics.

In addition to the column tests, so-called cascade shaking experiments have been carried out, which are expected to yield a fair approximation of the column test results, but in a much shorter time. In order to determine the degree in which the components can be leached from the AFBC filter ash, leaching experiments have been carried out at fixed pH-values.

From the research described in the foregoing the following conclusions can be drawn:

- column height and diameter have no influence - within the ranges investigated - on the leaching characteristics of the measured components, which proves that inside the columns a steady-state situation exists;
- reproducibility of the column test results is very good, provided that filling the column with the ashes takes place in a well-defined manner;
- volumetric flow rate influences the degree in which Ca, K and to a small extent also As are leached from the AFBC-ash. This relates to the saturation concentration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and/or CaSO_4 being exceeded;
- the leaching properties of AFBC-ash are determined to a large extent by the large alkaline buffering capacity of the ash;
- the good initial leachability of Ca from AFBC-ash can probably be attributed to the presence of free lime particles (CaSO_4 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$) in the ash, which go directly into solution. Also the well leachable potassium probably originates from these particles;
- leaching of arsenic for the two ashes is dependent on the leaching of calcium. Also vanadium shows this dependency, be it to a less extent;

- in the case of PCC-ash, which can be described as "neutral", high concentrations of Cr, Cu, Mn and Zn occur at low L to S ratios, which is due to the low initial value of pH;
- for the two ashes investigated leaching of Mo seems independent of pH. Very high initial concentrations (20 ppm) are present in PCC-ash.
- three different leaching characteristics can be distinguished for the measured components, i.e.:
 - a) Rapid leaching of a highly soluble fraction, followed by slow leaching (low concentrations) of the residual fraction, which is less soluble (Ca and K).
 - b) Short-time leaching of moderately soluble fraction, followed by non-leaching of the residual fraction (Mo and Pb).
 - c) Leaching dependent on the concentration of a different (main) component, resulting in a concentration peak (As and V).

A fourth leaching characteristic could probably be envisaged for pH-dependent elements such as Cu, Mn and Zn. The shape of the leaching curve is then strongly dependent on the type of ash (acid, neutral or alkaline);

- the results of the cascade shaking experiments with different initial L-to-S ratios well fit in with one another, with the exception of Ca, which due to oversaturation, given slightly diverging results.
- the results of the cascade shaking experiments compare well with those of the column tests. The two kinds of test produce initial leaching characteristics, the leaching percentages with the shaking tests being somewhat higher as a consequence of a more intensive solid/liquid contact;
- for a number of components no steady-state conditions are achieved with the pH-experiments during the maximum period of contact of 22 hours, which is probably due to adsorption and precipitation reactions;
- in continued research on the subject much attention will be paid to standardisation of the leaching tests as part of the SOSUV-working programme. In the framework of this research the experiments which are going to constitute a standard leaching test will have to be worked out in further detail.

SAMENVATTING EN CONCLUSIES

In het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen (NOK): job 2.1.3.5, wervelbedverbranding van kolen, is in opdracht van het Bureau Energie Onderzoek Projecten (BEOP) van de stichting Energie-onderzoek Centrum Nederland (ECN) een onderzoek uitgevoerd naar de lange termijn uitloogeigenschappen van filteras die bij het bedrijven van de 4 MW_{th} AFBB-installatie wordt geproduceerd.

Ter vergelijking met kolenas uit conventionele poederkoolinstallaties is ook een PCC-as in het onderzoek opgenomen.

Om een goede relatie tot de praktijksituatie te behouden zijn de uitloogexperimenten uitgevoerd in kolommen, waarvan de diameter, hoogte en het debiet verschillend gekozen zijn om de invloed van deze parameters op de uitloogkarakteristieken te bestuderen. Naast de kolomproeven zijn zogenaamde cascade-schudproeven uitgevoerd, waarvan wordt verwacht dat zij een goede benadering van de kolomproeven opleveren, echter op veel kortere termijn. Om een indruk te krijgen van de totale beschikbaarheid voor uitloging van componenten, uit de AFBC-filteras, zijn met deze as ook pH-staatproeven uitgevoerd.

Uit het onderzoek zijn de volgende conclusies naar voren gekomen:

- * De kolomhoogte en diameter hebben binnen de onderzochte grenzen geen invloed op de uitloogkarakteristieken van de gemeten componenten, hetgeen er op wijst dat in de kolommen evenwicht bestaat.
- * De reproduceerbaarheid van de kolomproeven is zeer goed, als het vullen van de kolommen op een goed gedefinieerde manier geschiedt.
- * Het debiet is van invloed op de uitloging uit AFBC-as van Ca, K en in geringe mate As. Dit hangt samen met het overschrijden van de verzadigingsconcentratie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en/of CaSO_4 .
- * Het uitlooggedrag van AFBC-as wordt in belangrijke mate bepaald door de grote basische buffercapaciteit van de as.
- * De goede initiële uitloogbaarheid van Ca uit de AFBC-as kan waarschijnlijk worden toegeschreven aan het voorkomen van vrije kalkdeeltjes (CaSO_4 en $\text{Ca}(\text{OH})_2$) in de as, welke direct in oplossing gaan. Ook het goed uitloogbare K is vermoedelijk van deze deeltjes afkomstig.
- * De uitloging van As is voor beide assen duidelijk afhankelijk van de Ca-uitloging. Ook V vertoont deze afhankelijkheid, zij het in mindere mate.

- * Bij de PCC-as, die als "neutraal" omschreven kan worden, komen door de initieel lage pH, bij lage L/S-verhoudingen hoge concentraties Cr, Cu, Mn en Zn voor.
- * Bij beide assen lijkt de uitloging van Mo onafhankelijk van de pH. Zeer hoge beginconcentraties (20 ppm) worden voor de PCC-as gevonden.
- * Er kunnen voor de gemeten componenten 3 verschillende uitloogkarakteristieken worden onderscheiden, te weten:
 - a) snelle uitloging van een zeer goed beschikbare fractie, gevolgd door langzame uitloging (lage concentraties) van de restfractie, die minder goed beschikbaar is (Ca en K);
 - b) kortstondige uitloging van redelijk goed beschikbare fractie, gevolgd door niet-uitloogbaarheid van de restfractie (Mo en Pb);
 - c) uitloging afhankelijk van de concentratie van een andere (hoofd) component, hetgeen resulteert in een concentratiepiek (As en V).Een 4e uitloogkarakteristiek zou wellicht kunnen bestaan voor pH-afhankelijke elementen zoals Cu, Mn en Zn. De vorm van de uitloogcurve is dan sterk afhankelijk van het type as (zuur, neutraal of basisch).
- * De cascade-schudproeven met verschillende start L/S-verhoudingen blijken goed op elkaar aan te sluiten. Alleen Ca levert vanwege oververzadiging in geringe mate afwijkende resultaten.
- * De cascade-schudproeven zijn goed vergelijkbaar met de kolomproeven. Met beide proeven worden identieke uitloogkarakteristieken geproduceerd, waarbij de uitloogpercentages bij de schudproeven iets hoger liggen door het intensievere vast-/vloeistofcontact.
- * Voor een aantal componenten stelt zich bij de pH-staat proeven binnen de langst beproefde contacttijd van 22 uur geen evenwicht in, waarschijnlijk ten gevolge van adsorptie en precipitatie reacties.
- * In het vervolgonderzoek dient veel aandacht worden besteed aan standaardisering van uitloogproeven in SOSUV-verband. In dit kader dienen de experimenten waaruit een standaard-uitloogtest zal gaan bestaan verder uitgewerkt te worden.

1. INLEIDING

Het in de nabije toekomst op grote schaal toepassen van steenkool als energiebron zal leiden tot het vrijkomen van grote hoeveelheden kolenreststoffen. Om vòòr die tijd oplossingen voor de verwerking van deze materialen ter beschikking te hebben, zodat niet gestort hoeft te worden, wordt nu reeds (in het kader van het Nationaal Onderzoekprogramma Kolen) onderzoek gepleegd naar toepassingsmogelijkheden voor verschillende soorten reststoffen afkomstig van kolengebruik.

Desalniettemin zal opslag van kolenreststoffen toch altijd onontkoombaar zijn, hetzij voor korte tijd (tussenopslag in de route reststofproducent - reststofgebruiker), hetzij voor lange tijd vanwege het (nog) niet beschikbaar zijn van een verwerkings- of toepassingsmogelijkheid.

Het voorgaande in aanmerking nemend, is het van belang dat een beeld gevormd wordt van de milieu-implicaties van het in of op de bodem brengen van kolenreststoffen. Uitwerking hiervan wordt bij TNO nagestreefd door uitvoering van uitloogexperimenten, waarvan in dit verslag een deel wordt gerapporteerd. De resultaten zullen in het kader van activiteiten voor de SOSUV, gedeeltelijk worden vergeleken met resultaten van andere onderzoekers. Een verslag van de SOSUV werkzaamheden is in voorbereiding.

In verband met de speciale aandacht van TNO voor wervelbedverbranding, is bij de uitloogexperimenten voornamelijk uitgegaan van filteras van de bij TNO-Apeldoorn opgestelde 4 MW_{th}-AFBB installatie. Om relaties te kunnen leggen met uitloging van andere kolenreststoffen, is ook poederkoolvliegass in het onderzoek betrokken.

De uitloogexperimenten zijn volgens verschillende methoden uitgevoerd, namelijk schud-, roer- en kolomproeven. Voor kolomproeven is gekozen in verband met de naar verwachting goede overeenkomst met de praktijk-situatie (hetzelfde patroon van vast/vloeistofcontact). De overige snellere proeven zijn uitgevoerd met de bedoeling de resultaten ervan zodanig aan resultaten van kolomproeven te relateren, dat in de toekomst een uitspraak over uitloging in de praktijk mogelijk wordt aan de hand van eenvoudige, snel uitvoerbare uitloogexperimenten, zonder dat langdurige kolomexperimenten nodig zijn.

2. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het doel van het onderzoek is uitloogkarakteristieken (momentane en cumulatieve gehalten van milieubelastende componenten in de vloeibare fase als functie van tijd en/of vast-vloeistofverhouding) vast te stellen van AFBC-filteras via verschillende soorten uitloogexperimenten. Als nevensdoel van het onderzoek wordt onder gelijke experimentcondities een vergelijking gemaakt tussen het uitlooggedrag van AFBC-as en PCC-as (poederkoolvliegass).

Daarnaast is het de bedoeling om via vergelijking van kolomexperimenten met andere experimenten, eenvoudige snel uitvoerbare uitloogproeven te ontwikkelen aan de hand waarvan uitspraken te doen zijn over uitloging in praktijksituaties.

3. PROEFOPZET

3.1 Algemeen

In tabel 1.1 (bijlage 1) wordt een overzicht gegeven van de experimenten die in dit rapport worden beschreven. Naast de tijdsduur van de experimenten is ook het doel en de verwachting opgegeven.

Van de kolomproeven (3.2) wordt verwacht dat zij de beste relatie tot de praktijksituatie hebben. Omdat voor beschrijving van uitloogkarakteristieken op langere termijn (> 20 jaar) kolomproeven nog veel tijd kosten, zijn ook zogenaamde cascadeproeven (3.3) uitgevoerd. Van deze proeven wordt verwacht dat er een verband gelegd kan worden met kolomproeven en dus ook met de praktijksituatie. De tijdsduur is echter korter en er wordt een betere reproduceerbaarheid verwacht. De pH-staatproeven (zie 3.4) tenslotte hebben geen directe relatie tot de praktijksituatie. Met deze proeven wordt beoogd de maximale uitloogbaarheid, ook wel beschikbaarheid genoemd, te bepalen.

De proeven zijn uitgevoerd op doekenfilteras die geproduceerd is in de 4 MW_{th} atmosferische werbelddketel bij MT-TNO te Apeldoorn (AFBC-as) en gedeeltelijk op as van poederkoolverbranding (PCC-as). De laatste as is onderzocht in verband met deelname aan de SOSUV (Studiegroep Onderzoek Standaard Uitloogtesten Verbrandingsresiduen) en is betrokken van de Kema, monsterno. 13. De PCC-as kan als "neutrale as" worden gekwalificeerd en is afkomstig van verbranding van een mengsel van Australische en Duitse kolen. De AFBC-as is afkomstig van Poolse kolen en heeft de monstercodering 31047002, [5]. Van beide assen zijn in tabel 1.2 enkele fysische en chemische gegevens vermeld.

Opmerking: In de hierna volgende tekst wordt vaak de term L/S-verhouding gebruikt. Deze wordt gedefinieerd als het quotiënt van de hoeveelheid vloeistof (g) die op een gegeven tijdstip in contact is geweest met een hoeveelheid vaste stof (g).

De eenheid van de L/S-verhouding is g/g.

3.2 Kolomproeven

In figuur 2.1 (bijlage 2) wordt een schematische opzet van de kolomproeven weergegeven. Alle kolommen worden via 1 leiding gevoed met het zelfde influent. Als influent is gekozen voor een $5 \cdot 10^{-5}$ M oplossing van H_2SO_4 in demi-water (pH 4,2-4,4) om regenwater (met voornamelijk SO_3) na te bootsen. Vanwege de korrelfijnheid van de onderzochte assen is de natuurlijke doorstroomsnelheid van het influent door de kolommen te laag (± 10 ml per dag) om een grote reductie in tijd ten opzichte van de praktijksituatie te creëren. Daarom is gekozen voor geforceerde doorstroming door middel van een langzaam lopende slangenpomp. Doorstroomsnelheden van 1-200 ml/h zijn dan mogelijk. Het effluent wordt van alle kolommen afzonderlijk naar opvangvaten gepompt.

De uitloogsnelheden zijn in deze situatie betrekkelijk hoog. Als reden werd daarvoor in het voorgaande reeds de overweging van tijdwinst gegeven; het uitloogprogramma diende in ca. 4 maanden af te ronden te zijn. Een andere overweging is het voorkomen van doublures met KSLA en ECN, waar uitloogproeven met (zeer) lage doorstroomsnelheden worden uitgevoerd. De kolommen zijn gevuld door de AFBC-as er los in te storten en de kolommen daarna op een zogenaamde stampvolumemeter te plaatsen. Dit toestel brengt de kolom ± 1 cm omhoog en laat hem dan door zijn eigen gewicht terug vallen. De frequentie is ca. 1 sec^{-1} . Door alle kolommen op deze wijze 5000 maal aan te stampen wordt een goed gedefinieerde pakking van de kolommen verkregen. Voordelen van deze methode zijn vermindering van de kans op voorkeurstroming in de kolommen en de overeenkomst met de praktijk, omdat een opslagterrein ook verdicht zal worden (volumevermindering).

In tabel 1.3 zijn de belangrijkste gegevens, direct na het vullen van de kolommen vermeld. In de laatste kolom van deze tabel is het geplande debiet gegeven. Dit is de capaciteit van de slangenpomp als geen rekening wordt gehouden met de kolomweerstand.

De kolomdimensies zijn zodanig gekozen dat een vergelijking tussen de kolommen mogelijk is aan de hand van de kolomdiameter, kolomhoogte en debiet. Bovendien zijn twee kolommen gevuld met as van een poederkoolketel (PCC-as), zodat ook een vergelijking tussen 2 op verschillende wijze geproduceerde assen mogelijk is.

Bij de opzet van de kolomproeven is er naar gestreefd een voorspelling van de uitloogbaarheid van AFBC-as te geven over een periode van ca. 1000 jaar. Voor de grootste kolom komt dit neer op lengte van de proeven van ca. 4 maanden.

Om het uitlooggedrag van de assen goed te kunnen volgen is de volgende monsternamen frequentie aangehouden:

- 0-5 dagen: 1 tot 2 monsters per dag
- 5-20 dagen: 1 monster per dag
- 20-90 dagen: 1 monster per 2 dagen
- 90-120 dagen: 1 monster per week

De monsters zijn steeds genomen uit de opvangvaten. Gelijk met de monsternamen zijn bepaald: - hoeveelheid eluaat

- pH van het eluaat

Het debiet is berekend uit de hoeveelheid opgevangen eluaat en de tijd tussen de monsternamen. De monsters zijn direct aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur tot een pH 1-2 en daarna geanalyseerd met behulp van atomaire absorptie (A.A.S.) op de matrix-componenten Ca en K en de spore-elementen As, Cr, Cu, Mo, Mn, Pb, Vn en Zn. De keuze van de te analyseren componenten is gebaseerd op de concentratie in de as en de potentiële schadelijkheid voor het milieu. Een aantal schadelijke componenten, zoals bijvoorbeeld Cd en Hg, zijn niet bepaald, omdat de concentratie in beide assen zeer gering is (< 2 ppm).

De te verwachten eluaatconcentraties zijn dan te laag om met de bij MT-TNO beschikbare analyse-apparatuur te worden gedetecteerd.

3.3 Cascade-schudproeven

In figuur 2.2 wordt de opzet van de cascade-schudproeven schematisch weergegeven. Zoals in 3.1 reeds is beschreven, zijn deze proeven uitgevoerd om de kolomproeven na te bootsen, zodat in kortere tijd een goed beeld verkregen kan worden van de uitloogbaarheid van schadelijke componenten.

De filosofie achter de cascade-schudproef is als volgt:

- . Bekijken we de kolomproef schematisch dan zijn er 2 processen te onderscheiden, te weten:
 - verrijking van de vloeistof die door de kolom loopt door opname van componenten uit de as;
 - verarming van de as door afgifte van componenten aan de vloeistof.

- Met de cascade-schudproef zijn deze 2 processen goed na te bootsen.
 Voorbeeld: 100 gram as wordt 22 uur geschud in 1000 g demi-water.
 (L/S = 10 g/g). De as wordt daarna van de vloeistof gescheiden door filtratie. Het residu van de filtratie wordt opnieuw 22 uur geschud in 1000 g vers demi-water. Op deze wijze wordt het proces van verarming van de as door afgifte van componenten aan de vloeistof gesimuleerd. De L/S-verhouding loopt op en is gelijk aan het produkt van de uitgangsverhouding en het aantal extractie stappen (in het voorbeeld: 10-20-30-enz.). Aan het filtraat van de eerste filtratie wordt 100 g nieuwe as toegevoegd. Na 22 uur schudden volgt weer een filtratie enz. Het steeds "verversen" van de as simuleert het verrijgingsproces van de vloeistof door opname van componenten uit de as. De L/S-verhouding loopt terug en is gelijk aan het quotiënt van de uitgangsverhouding en het aantal extractiestappen (in het voorbeeld $10-5-3\frac{1}{3}$ enz.)

De cascade-schudproeven zijn op beide, in 3.1 genoemde assen uitgevoerd. Om een volledige vergelijking met de kolomproeven te kunnen maken zijn de volgende uitgangsverhoudingen gekozen:

AFBC-as $(L/S)_0 = 10 \text{ g/g} ; (L/S)_0 = 50 \text{ g/g} ; (L/S)_0 = 200 \text{ g/g}$
 PCC-as $(L/S)_0 = 10 \text{ g/g} ; (L/S)_0 = 50 \text{ g/g} ;$

Er zijn 5 extractiestappen met toenemende L/S-verhouding en 3 met afnemende L/S-verhouding uitgevoerd. Op deze wijze wordt voor de AFBC-as het gebied van L/S = 2,5-1000 g/g en voor de PCC-as het gebied van L/S = 2,5-250 g/g doorlopen.

Als uitloogvloeistof is, analoog aan de kolomproeven $5 \cdot 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -opl. in demi-water gebruikt. De proeven zijn uitgevoerd in een gyratory water-bad shaker, bij een temperatuur van $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. De as is na 22 uur schudden afgefiltreerd over een $0,45 \mu$ membraanfilter.

De monstername van de eluat is als volgt uitgevoerd:

- Bij de extracties met oplopende L/S-verhouding wordt uit het gehele filtraat een monster voor analyse genomen. Bij de volgende extracties wordt de hoeveelheid "verse" vloeistof steeds gecorrigeerd voor de, in het residu achtergebleven vloeistof. Na de laatste extractie wordt het residu gedroogd tot constant gewicht bij 105°C , om het gewichtsverlies door uitloging te bepalen.

- . Bij extracties met teruglopende L/S-verhouding wordt uit het filtraat een monster voor analyse genomen. Bij de volgende extracties wordt de hoeveelheid "verse" as steeds gecorrigeerd voor de uit het filtraat genomen hoeveelheid monster.

De correcties op nieuwe toe te voegen hoeveelheden, worden steeds zodanig uitgevoerd dat bij elke extractie dezelfde momentane verhouding vloeistof/vaste stof bereikt wordt.

De monsters zijn, analoog aan de kolom eluaten geanalyseerd met behulp van atomaire absorptie.

3.4 pH-staat proeven

De pH-staat proeven zijn opgezet en uitgevoerd om een indicatie over de maximale uitloogbaarheid, ook wel aangeduid als beschikbaarheid, van de verschillende componenten uit de as te verkrijgen. Zoals in 3.1 reeds is vermeld, hebben de pH-staat proeven geen relatie tot de praktijksituatie. De resultaten van pH-staat proeven kunnen wellicht wel gebruikt worden bij extrapolatie van resultaten van kolom- of cascadeproeven naar grotere L/S-verhoudingen. De pH-staat proeven zijn alleen uitgevoerd op de AFBC-as, genoemd in 3.1. In totaal zijn 8 proeven uitgevoerd met als variabelen pH, tijdsduur en L/S-verhouding. De as wordt intensief geroerd met behulp van een magneetroerder. De pH wordt op een vooraf ingestelde waarde gebracht en gehouden door toevoeging van een H_2SO_4 -opl. met behulp van een titrator. De zuursterkte wordt zodanig gekozen dat een volumevermeerdering van maximaal 2% wordt bereikt. De benodigde sterkte is dan 1-6 M H_2SO_4 , hetgeen inhoudt dat tijdens toevoegen van de zuuroplossing plaatselijk een pH van < 1 voor kan komen.

4. RESULTATEN

4.1 Algemeen

De resultaten van de uitgevoerde experimenten worden zoveel mogelijk in grafieken weergegeven. De 2 onderzochte assen worden afzonderlijk besproken. In hoofdstuk 5 wordt bij de evaluatie van de resultaten een vergelijking tussen beide assen gemaakt.

De resultaten van kolom- en cascadeproeven worden, met betrekking tot de uitloging van componenten uit de as, op twee wijzen gepresenteerd in grafieken:

- verband tussen L/S-verhouding en eluaatconcentratie.

Uit deze grafieken is direct af te lezen hoe groot de concentratie van een gegeven component bij een bepaalde L/S-verhouding is.

- verband tussen L/S-verhouding en uitloogpercentage.

Het uitloogpercentage van een component wordt voor de kolomproeven berekend als:

uitloogpercentage =

$$\frac{\sum (\text{concentratie in eluaatmonster} * \text{hoeveelheid monster})}{\text{concentratie in as} * \text{hoeveelheid as}} * 100\%$$

Uit de grafieken is af te lezen hoe de uitloging van een bepaalde component verloopt in vergelijking met andere componenten.

4.2 Kolomproeven

4.2.1 Algemeen

De resultaten van de kolomproeven worden voor de AFBC-as gepresenteerd in bijlage 3. Voor de PCC-as zijn de resultaten in bijlage 4 opgenomen. De resultaten worden in dit hoofdstuk alleen besproken, terwijl vergelijkingen tussen, enerzijds de kolommen onderling en anderzijds tussen kolom- en cascadeproeven in hoofdstuk 5 worden gegeven, evenals de vergelijking tussen beide assen.

4.2.2 AFBC-as

De resultaten worden in bijlage 3 voor de kolommen met 5 cm $\varnothing$ en 2 cm $\varnothing$ afzonderlijk gepresenteerd. Figuur 3.1 geeft de hoeveelheid effluent die per kolom als functie van de tijd is afgetapt. In figuur 3.2 is per kolom aangegeven hoe de L/S-verhouding zich heeft ontwikkeld in de tijd. In tabel 4 is voor elke kolom het gemiddelde debiet in cm³ per uur en in cm/uur gegeven. *¹⁾ Ook staat in deze tabel het aantal kolompasages gegeven. Dit wordt gedefinieerd als het aantal keren per dag, dat 1 cm³ vloeistof 1 g as passeert. Het aantal kolompasages kan worden gezien als een soort relatief debiet en dient ter vergelijking van de snelheid van doorstroming door de verschillende kolommen.

kolom	diameter	gemiddeld debiet		aantal kolompasages
-	cm	cm ³ /h	cm/h	cm ³ effl./g as.dag
1	5,0	57,7	3,9	3,3
3	5,0	67,8	4,6	5,5
4	5,0	37,2	2,5	3,0

5	2,0	27,6	12,2	13,7
6	2,0	28,4	12,5	14,1
7	2,0	34,4	15,2	29,0
8	2,0	12,6	5,5	10,6

Tabel 4

*¹⁾ Het laatste wordt berekend uit het volumedebiet, oppervlakte van de kolomdoorsnede en de porositeit.

Figuur 3.3 geeft het pH-verloop als functie van de L/S-verhouding. Het eerste effluent van alle kolommen heeft een pH van ca. 12,8, veroorzaakt door het hoge $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gehalte in de as.

In de figuren 3.4 t/m 3.22 worden de uitloogkarakteristieken, concentratie en %-uitgeloogd van de gemeten componenten, als functie van de L/S-verhouding, gegeven.

In de concentratie vs. L/S-grafieken zijn alle meetpunten gegeven.

In de %-uitgeloogd vs. L/S-grafieken is de uitloogkarakteristiek als een lijn weergegeven indien er genoeg meetpunten voorhanden zijn. Bij te weinig meetpunten zijn alleen deze gegeven, omdat het trekken van een lijn dan niet verantwoord is.

In het navolgende worden de uitloogkarakteristieken van de gemeten componenten besproken.

Calcium (figuren 3.4 en 3.5)

De Ca-concentratie in het eerste effluent is bij alle kolommen ca. 2000 ppm, hetgeen inhoudt dat het Ca, gezien de hoge pH voornamelijk als $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in oververzadigde vorm in het effluent aanwezig is.

De verzadigingsconcentratie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bij 25°C bedraagt 1,59 g/l, waardoor de Ca-concentratie in een verzadigde oplossing 860 ppm is. De oververzadiging die ook door andere onderzoekers [1,2,3,4] is opgemerkt, kan vrij lang aanhouden.

De Ca-concentratie neemt bij alle kolommen vrij snel af tot ca. 50 ppm, waarbij ca. 20% makkelijk uitloogbaar Ca uit de as is verdwenen. Waarschijnlijk bestaat dit gedeelte voornamelijk uit aparte kalkdeeltjes, die door de kalktoevoeging bij het AFBC-verbrandingsproces in de as terecht komen. Na een $L/S > 20$ neemt de Ca-concentratie geleidelijk af van 50 ppm tot 10 ppm bij $L/S = 1000$ g/g. Het Ca dat hierbij vrijkomt ligt in de asmatrix opgesloten en is veel moeilijker voor uitloging beschikbaar. Opvallend is nog de vrij sterke daling van 10 ppm tot ca. 2 ppm bij een $L/S > 1000$ g/g in de 2 cm kolommen. Kennelijk ligt een gedeelte van het Ca nog dieper in de asmatrix opgesloten.

Het Ca in de AFBC-as kan worden onderverdeeld in: ca. 20% direct voor uitloging beschikbaar, voornamelijk apart kalkdeeltjes en verder "oppervlakte"-Ca, ca. 30% redelijk goed beschikbaar "matrix"-Ca en ca. 50% moeilijk beschikbaar "matrix"-Ca.

Kalium (figuren 3.6 en 3.7)

De K-concentratie in het eerste effluent varieert van 5-15 ppm en loopt dan snel op tot maximaal 50 ppm. De maximum concentratie wordt bij alle kolommen bereikt bij een L/S-verhouding van ca. 5 g/g. Door de in L/S-verhouding te ver uiteenliggende meetpunten is dit maximum niet exact vast te stellen. Na een L/S van 10 g/g is de K-concentratie in alle kolommen weer gedaald tot < 10 ppm. Het makkelijk voor uitloging beschikbare K (2-3%) is dan verdwenen en is mogelijk afkomstig van de aparte kalkdeeltjes in de as. Het grootste gedeelte K ligt goed in de asmatrix opgesloten en is moeilijk voor uitloging beschikbaar.

Arseen (figuren 3.8 en 3.9)

In de grafieken concentratie As vs. L/S-verhouding is duidelijk een piek in de As-concentratie waar te nemen. Voor alle kolommen ligt het maximum van deze piek bij een L/S van ca. 150 g/g. De hoogte van de piek ligt bij 25-35 ppb. De As-uitloging lijkt zeer duidelijk afhankelijk te zijn van de Ca-concentratie in het effluent. As-concentraties boven 1 ppb (detectie-grens) worden pas waargenomen nadat de Ca-concentratie tot beneden de 50 ppm is gedaald. De As-concentratie loopt dan op van 1 ppb bij L/S = 20 g/g tot het maximum bij L/S = 150 g/g. Daarna neemt kennelijk de beschikbaarheid van het As af en daalt de concentratie tot ca. 2 ppb bij L/S = 500-1000 g/g. er is dan ca. 40% van het in de as aanwezige As uitgeloozd.

Chroom (figuren 3.10 en 3.11)

Voor Cr wordt een initiële concentratie van 0,1-0,5 ppm gevonden, welke snel afneemt tot < 10 ppb bij L/S = 50 g/g. Er is dan in alle kolommen ca. 2% Cr uitgeloozd. Uit de as-analyse volgt dat ca. 2% Cr als Cr(VI) aanwezig is. Vermoedelijk bestaat de makkelijk uitloegbare fractie dus uit Cr(VI). Bij de 2 cm kolommen wordt incidenteel na L/S = 100 g/g een Cr-concentratie boven de detectie-grens (10 ppb) gevonden. Een duidelijk verband tussen L/S en Cr-concentratie is echter niet waarneembaar. De beschikbaarheid van Cr lijkt als volgt omschreven te kunnen worden: 2% goed beschikbaar (vermoedelijk Cr(VI)), 10-20% slecht beschikbaar "matrix"-Cr(III) en 80-90% zeer slecht beschikbaar.

Koper (figuren 3.12 en 3.13)

Van Cu is bekend dat het in basisch milieu onoplosbare verbindingen vormt, zodat uitloging van Cu boven pH 7-8 niet verwacht mag worden. Bij enkele monsters kan wat Cu worden aangetoond, echter te weinig om een duidelijk patroon vast te kunnen stellen. Cu lijkt qua uitloogeigenschappen vergelijkbaar met Cr(III) en Zn.

Lood (figuren 3.14 en 3.15)

Voor Pb zijn initiële concentraties gevonden van 0,2-0,3 ppm, onafhankelijk van de kolomdimensies. De concentratie loopt snel af tot < 10 ppb bij L/S = 20 g/g. Er is dan 2-3% Pb uitgeloozd. Andere onderzoekers [2] rapporteren een onoplosbaarheid van Pb in basisch milieu. Als sulfaat is echter nog altijd 42,5 mg/l oplosbaar, hetgeen overeenkomt met een maximaal Pb-concentratie van 29 ppb. (Door de hoge sulfaatconcentratie in het effluent zal de verzadigingsconcentratie uiteraard lager zijn)

Mangaan (figuren 3.16 en 3.17)

Van Mn worden bij lage L/S-verhoudingen geringe concentraties (maximaal 30 ppb) gevonden. De Mn-concentratie neemt dan verder af tot < 10 ppb bij L/S = 20 g/g. Hogere Mn-concentraties worden in de 2 cm ø kolom gevonden bij L/S > 100 g/g. De pH is dan gedaald tot pH 10-10,5. De beschikbaarheid voor uitloging is voor Mn gering, ca. 0,2% tot L/S = 100 g/g. Bij hogere L/S-verhoudingen kan Mn in grotere hoeveelheden vrijkomen.

Molybdeen (figuren 3.18 en 3.19)

De Mo-concentratie in het eerste effluent varieert bij de verschillende kolommen van 0,2-0,8 ppm, afhankelijk van het tijdstip van monstername. De Mo-concentratie valt daarna snel terug tot < 0,1 ppm bij L/S = 10 g/g. Er is dan ca. 10% van het in de as aanwezige Mo uitgeloozd. Dit percentage kan als makkelijk beschikbaar worden aangemerkt.

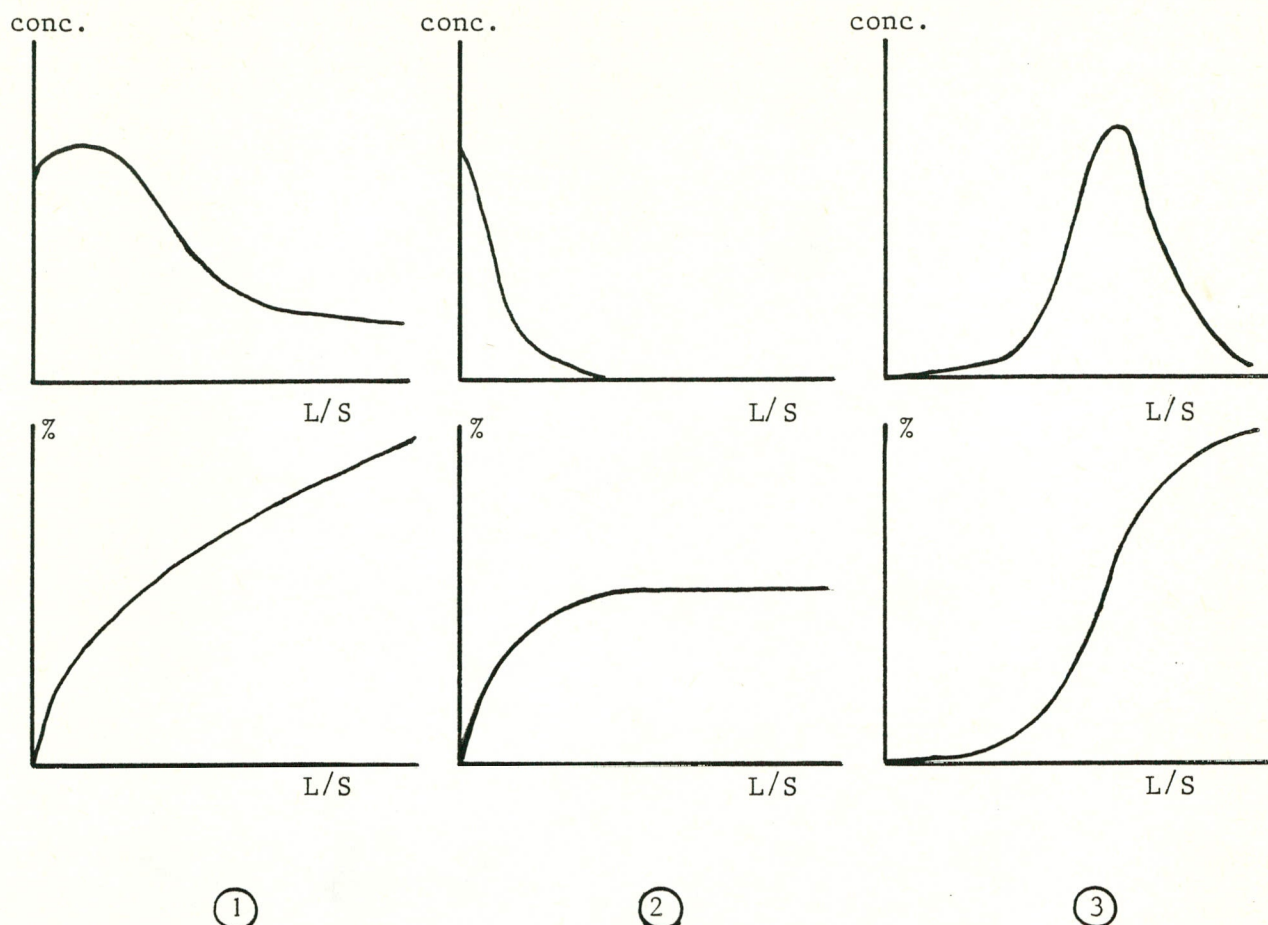
Vanadium (figuren 3.20 en 3.21)

De V-uitloging lijkt enigszins afhankelijk van de Ca-concentratie (of pH), al is dit niet in alle kolommen onomstotelijk vast te stellen. Bij de 5 cm $\varnothing$ kolommen lijkt een piek in de concentratie op te treden bij L/S = 10-20 g/g. De aanvangsconcentraties zijn laag (0,1-0,2 ppm). Bij dalende Ca-concentratie neemt de V-concentratie toe tot maximaal 0,6 ppm. Bij de 2 cm $\varnothing$ kolommen is deze piek minder duidelijk waarneembaar, echter wel de stijging van de concentratie als functie van de L/S-verhoudingen. Tussen L/S = 20 en 200 g/g schommelt de V-concentratie rond de 0,3 ppm en neemt daarna snel af tot onder de detectiegrens (0,1 ppm). Er is dan ca. 40% van het in de as aanwezige V uitgeloozd. De uitloogeigenschappen van V vertonen enige overeenkomst met die van As, al blijkt de beschikbaarheid van V, ook bij hogere Ca-concentratie beter.

Zink (figuur 3.22)

Voor Zn zijn de gemeten concentraties voor alle kolommen in één grafiek verzameld, omdat het aantal meetbare concentraties zeer gering is. Een duidelijk verband tussen Zn-concentratie en L/S-verhouding is niet waarneembaar. Ook is het niveau zeer laag, als gevolg van de slechte oplosbaarheid van Zn-verbindingen in basisch milieu. Het uitlooggedrag vertoont overeenkomsten met Cu en Cr(III).

In figuren 3.23 en 3.24 zijn de uitloogkarakteristieken van de belangrijkste componenten voor één kolom verzameld. In deze figuren kunnen 3 verschillende uitloogkarakteristieken worden onderscheiden, die hieronder schematisch worden weergegeven.



Aan ① voldoen Ca en K. Deze componenten zijn in tenminste 2 vormen van beschikbaarheid in de AFBC-as aanwezig. Nadat het goed beschikbare gedeelte van de component is uitgeput levert het minder goed beschikbare deel toch nog een vrij hoge concentratie van de component in het eluaat. Onder ② kunnen Cr, Pb en Mo worden gerekend. Een gedeelte van deze componenten is goed beschikbaar en komt vrij bij lage L/S-verhoudingen. De rest is moeilijker beschikbaar en komt waarschijnlijk pas vrij als de pH gedaald is tot ≤ 7 . Aan type ③ voldoen As en V. Uitloging van deze componenten is afhankelijk van de eluaatconcentratie van een andere component, voor beiden waarschijnlijk Ca. Dit levert een piek in de concentratie vs. L/S-grafieken, waarvan de hoogte afhankelijk zal zijn van de concentratie en beschikbaarheid van de componenten in de as en wellicht ook van de beschikbaarheid van Ca. Een 4e uitloogkarakteristiek is mogelijk voor pH-afhankelijke elementen, zoals Cu, Mu en Zn. De vorm van deze uitloogcurve zal sterk afhankelijk zijn van het type as. Zo

zal voor een zure vlieg-as de concentratie van deze componenten al bij lage L/S-verhouding hoog zijn en afhankelijk van de pH aflopen, terwijl voor een basische as meetbare concentraties pas bij zeer hoge L/S optreden en een concentratiepiek op zullen leveren.

4.2.3 PCC-as

In figuur 4.1 worden als functie van de tijd de hoeveelheid effluent en de L/S-verhouding gegeven. Beide kolommen zijn eerst met zeer lage debieten bedreven onder de hydrostatische druk van ca. 20 cm waterkolom. Dit leverde echter een dermate kleine hoeveelheid effluent, dat de proeven te lang zouden duren om voldoende resultaten te behalen. Beide kolommen zijn toen, analoog aan de kolommen met AFBC-as geforceerd afgetapt met behulp van een slangenpomp. In tabel 5 is het gemiddelde debiet in cm³/uur en cm/uur gegeven evenals het aantal kolompasages.

kolom	diameter	gemiddeld debiet		aantal kolompasages
-	cm	cm ³ /h	cm/h	cm ³ effl./g as.dag
9	5,0	29,2	4,85	1,17
10	2,0	8,8	9,92	3,09

Tabel 5

In figuur 4.2 wordt het pH-verloop als functie van de L/S-verhouding gegeven. In deze figuren is te zien dat, ondanks het hoge Ca-gehalte in de PCC-as de pH zich niet onmiddellijk rond de pH 12 instelt, maar hier langzaam naar toe gaat. Hierdoor worden zeer hoge concentraties van pH-afhankelijke elementen zoals Cu, Mn en Zn in het eerste effluent mogelijk.

In de figuren 4.3 t/m 4.12 worden de uitloogkarakteristieken voor de 10 gemeten componenten gegeven. In het navolgende worden deze per component besproken.

Calcium (figuur 4.3)

De Ca-concentratie bij L/S = 1 ligt op ca. 400 ppm en valt vrij snel terug tot < 50 ppm bij L/S = 5 g/g. Er is dan 5-7% Ca uitgeloozd. In het gebied van L/S = 5 tot 100 g/g neemt de Ca-concentratie geleidelijk af van 50 tot 20 ppm. Daarna vindt nog een iets scherpere daling naar 5-10 ppm bij L/S = 200 g/g plaats. Het Ca in de PCC-as kan worden onderverdeeld in 5-7% makkelijk voor uitloging beschikbaar "oppervlakte"-Ca, ca. 25% moeilijk beschikbaar "matrix"-Ca en ca. 70% zeer moeilijk beschikbaar "matrix"-Ca.

Kalium (figuur 4.4)

De uitloogkarakteristieken van K zijn vrijwel identiek aan die van Ca, alleen op een lager niveau. Bij lage L/S is de K-concentratie ca. 200 ppm en valt snel terug tot < 5 ppm bij L/S = 2 g/g. Er is dan ca. 0,6% K uitgeloozd. Tot L/S = 100 g/g neemt de concentratie geleidelijk af van 5 tot 1 ppm, waarna evenals bij Ca een iets scherpere daling tot ca. 0,2 ppm bij L/S = 200-300 g/g plaatsvindt.

Arseen (figuur 4.5)

Evenals bij de AFBC-as, is de As-uitloging afhankelijk van de Ca-concentratie, zij het dat de beschikbaarheid in de PCC-as groter is waardoor ook bij hoge Ca-concentratie al meetbare As-uitloging plaats heeft. Bij zeer lage L/S-verhouding komen als gevolg van de dan nog lage pH, As-concentraties tot 50 ppb voor die zakken tot 10-20 ppb als de pH tot 12 is gestegen. Vanaf L/S = 5 g/g, als de Ca-concentratie gedaald is tot < 50 ppm stijgt de As-concentratie geleidelijk tot 50 ppb bij L/S = 20 g/g en maximaal 160 ppb bij L/S = 80-100 g/g. Er is dan ca. 12% As uitgeloozd. Daarna neemt de beschikbaarheid van As en daalt de concentratie snel, tot bij L/S = 300 weer 10 ppb is bereikt en ca. 30% As is uitgeloozd.

Chroom (figuur 4.6)

Bij L/S < 1 wordt waarschijnlijk als gevolg van de dan nog lage pH, een hoge concentratie Cr gevonden (tot ca. 2 ppm), welke daalt tot ca. 50 ppb bij L/S = 10 g/g. Het makkelijk voor uitloging be-

schikbare Cr is dan verdwenen (ca. 2%). Waarschijnlijk bestaat het makkelijk beschikbare Cr voornamelijk uit Cr(VI), (vergelijk met AFBC-as), doch dit kan niet worden geverifieerd, omdat Cr(VI) niet in de as is bepaald.

Koper (figuur 4.7)

Zoals in 4.2.2 al is opgemerkt komt Cu alleen bij lage pH vrij uit de as. Concentraties van 1 ppm blijken dan ook bij lage L/S-verhouding voor te komen, doch bij stijging van de pH tot ca. 12 bij L/S = 1-2 g/g is de Cu-concentratie al beneden 30 ppb gezakt. Tot een L/S van 400 g/g is minder dan 1% Cu uit de as verdwenen.

Lood (figuur 4.8)

Ook van Pb worden alleen bij lage L/S-verhoudingen meetbare hoeveelheden uitgeloogd. De concentratie is maximaal 200 ppb en zakt snel af tot < 10 ppb bij L/S = 2 g/g. Er is dan ca. 0,2% Pb uitgeloogd.

Mangaan (figuur 4.9)

Mn kan bij lage L/S-verhoudingen alleen in het eerste eluaat worden aangetoond doch in hoge concentratie. Evenals bij Cu en Pb zijn hoge Mn-concentraties mogelijk door de initieel lage pH. Na stijging van de pH tot ca. 12 kan geen Mn meer worden aangetoond, op enkele uitschieters na.

Molybdeen (figuur 4.10)

De beschikbaarheid van Mo in de onderzochte PCC-as is groot. Initieel is een concentratie van 20 ppm gemeten die snel afloopt tot < 0,1 ppm bij L/S = 8 g/g. Er is dan ca. 40% Mo uitgeloogd, dat als zeer goed beschikbaar kan worden aangemerkt. De resterende 60% Mo ligt dieper in de matrix van de as opgesloten en is moeilijk voor uitloging beschikbaar.

Vanadium (figuur 4.11)

De V-uitloging is, evenals bij de AFBC-as, vergelijkbaar met de uitloging van As. In de concentratie vs. L/S-grafiek is een duidelijke piek in concentratie waarneembaar. In het eerste eluaat

is een concentratie gemeten van 0,5 ppm die snel zakt door stijging van de pH tot 0,25 ppm bij L/S = 1 g/g. Bij dalende Ca-concentratie stijgt de V-concentratie tot 1,3 ppm bij L/S = 8 g/g. Daarna neemt de concentratie af tot < 0,1 ppm bij L/S = 60 g/g. Er is dan 15% van het in de as aanwezige V uitgeloozd.

Zink (figuur 4.12)

Evenals bij de AFBC-as vertoont Zn sterke overeenkomsten met Cu. Bij de in het begin lage pH worden hoge concentraties van maximaal 1 ppm gevonden, die bij het stijgen van de pH dalen tot < 10 ppb bij L/S = 2 g/g. Na dit punt worden incidenteel meetbare Zn-concentraties gevonden van < 20 ppb. De eerste beschikbaarheid van Zn bedraagt ca. 0,2%.

In figuren 4.13 en 4.14 zijn de uitloogkarakteristieken van de belangrijkste componenten voor kolom 9 in één grafiek uitgezet. De onderverdeling in 3 herkenbaar verschillende uitloogkarakteristieken, zoals deze voor de AFBC-as in paragraaf 4.2.2 is weergegeven, blijkt ook voor de PCC-as goed op te gaan.

4.3 Cascade-schudproeven

4.3.1 Algemeen

De resultaten van de cascade-schudproeven worden in grafieken gepresenteerd in bijlage 5 voor de AFBC-as en in bijlage 6 voor de PCC-as. Het percentage uitgeloozd van een component wordt als volgt berekend:

- voor stijgende L/S-verhouding, na de n^e extractiestap:

$$PU(n) = \frac{CE(n)}{CA_o} * (L/S)_o * n * 100\% + PU(n-1)$$

- voor dalende L/S-verhouding na de n^e extractiestap:

$$PU(n) = \frac{CE(n)}{CA_o} * \frac{(L/S)_o}{n} * 100\%$$

waarin:

PU(n)	= %-uitgeloogd na n^e extractiestap	[%]
CE(n)	= concentratie in eluaat van n^e extractiestap	[mg/l]
CA _o	= beginconcentratie in de as	[mg/kg]
(L/S) _o	= start L/S-verhouding	[l/kg]
n	= aantal extracties (n = 1 bij (L/S) _o)	[-]

Voor de start L/S-verhouding gelden beide formules.

4.3.2 AFBC-as

Met de AFBC-as zijn cascade-schudproeven uitgevoerd met 3 start L/S-verhoudingen, die zodanig zijn gekozen dat de 3 proeven elkaar overlappen en dat het gebied dat met kolomproeven is bestreken eveneens doorlopen wordt.

In bijlage 5 worden de uitloogkarakteristieken gegeven van Ca, K, As, Cr, Mn, Mo en V. Voor Cu, Pb en Zn zijn de resultaten niet opgenomen omdat de in het eluaat gemeten concentraties van deze componenten, naar achteraf bleek, niet uit de as afkomstig waren, maar van het glas waarin de schudproeven zijn uitgevoerd.

Worden de resultaten van de 3 cascadeproeven onderling vergeleken, dan blijken deze in het gebied waarin de proeven elkaar overlappen in L/S-verhouding, voor vrijwel alle componenten vergelijkbaar te zijn. In dit opzicht wijkt Kalium, door de vrij grote spreiding in de gemeten concentraties, sterk af. Bij Calcium valt op dat de concentratie sneller afloopt, naarmate bij een lagere L/S-verhouding wordt begonnen, hetgeen waarschijnlijk veroorzaakt wordt door overschrijding van de verzadigingsconcentratie (zie 4.2.2).

4.3.3 PCC-as

In bijlage 6 worden de resultaten van 2 cascade-schudproeven met PCC-as gegeven, voor de componenten Ca, K, As, Cr, Mo en V. Voor de andere componenten zijn in geen van de eluaten, concentraties boven de detectiegrens (10 ppb) gemeten. Evenals bij de AFBC-as worden, met uitzondering van Kalium, voor de proeven met

verschillende start L/S-verhoudingen, vergelijkbare resultaten gevonden. Het oververzadigingseffect voor Calcium treedt bij deze as in mindere mate op door de lagere concentraties.

Voor vergelijking van de resultaten van de cascade-schudproeven met de kolomproeven wordt verwezen naar hoofdstuk 5.

4.4 pH-staat proeven

De resultaten van de pH-staat proeven worden gepresenteerd in bijlage 7. In tabel 7.1 worden de condities bij de uitgevoerde pH-staat proeven gegeven. Deze proeven zijn zoals in 3.4 omschreven, alleen uitgevoerd op de AFBC-as.

In tabel 7.2 worden de in het eluaat gemeten concentraties per component vermeld. De Vanadium en Molybdeen-concentraties waren bij alle proeven kleiner dan de detectiegrens van respectievelijk 0,2 en 0,1 ppm. Tabel 7.3 geeft van de gemeten componenten het uitloogpercentage weer.

In het navolgende worden de resultaten besproken aan de hand van de 3 onderzochte parameters.

pH

Bijna alle componenten vertonen bij lagere pH een grotere uitloging. Vooral Arseen blijkt zeer gevoelig te zijn voor de pH. Bij Calcium blijkt er een optimum pH te bestaan, hetgeen kan worden toegeschreven aan CaSO_4 -oververzadiging. Bij pH 3 is de SO_4^{2-} -concentratie een factor 1,5 groter dan bij pH 4. Bij gelijkblijvend ionprodukt, zal er dus minder Ca^{2+} in oplossing gaan. Zou er bijvoorbeeld met HCl worden getitreerd, dan treedt dit effect niet op. Voor Lood bestaat geen duidelijk verband tussen pH en uitloging. Een verklaring voor de geringe uitloging bij pH 4 is niet te vinden. Voor Mangaan en Zink is er tussen pH 3 en pH 4 bijna geen verschil, echter bij pH 5 neemt de uitloogbaarheid af. Kalium loogt bij pH 4 en pH 5 in gelijke mate uit.

L/S-verhouding

Op Mangaan na vertonen alle gemeten componenten een stijging in uitloging bij stijgende L/S-verhouding, hetgeen aangeeft dat voor meer componenten dan alleen Calcium, de maximale oplosbaarheid een rol speelt.

In figuur 7.1 is het verband tussen L/S-verhouding en uitloogpercentage voor de pH-staat proeven bij pH 4 met een contacttijd van 6 uur, grafisch weergegeven.

Contacttijd

De contacttijd heeft op de uitloging van Chroom, Koper, Mangaan en Lood nauwelijks invloed. Voor Calcium is de invloed van de contacttijd gering. In sommige gevallen treedt bij een langere contacttijd een lagere concentratie op, waarschijnlijk als gevolg van het teruglopen van de oververzadiging. Arseen en Zink leveren bij langere contacttijden lagere concentraties, (mogelijk door adsorptie aan neergeslagen metaaloxiden [2]), terwijl Kalium juist in grotere hoeveelheden vrijkomt uit de as.

De resultaten van de pH-staat proeven kunnen worden gebruikt bij de interpretatie van kolom- en cascadeproeven. De pH-staat proef wordt beschouwd als een snelle methode om de "beschikbaarheid" voor uitloging van componenten uit de as te bepalen. De pH-staat proef zou een voorspelling moeten geven van de maximale hoeveelheid die in de praktijksituatie van een component zou kunnen vrijkomen. De uitloogpercentages die bij de pH 4-staat proef bij een L/S van 500 g/g worden gevonden moeten dus gelijk of hoger zijn dan bij de kolom- of cascadeproeven is gevonden. Voor componenten waarvan de uitloging afhankelijk is van andere componenten (bijvoorbeeld As) blijkt dit niet op te gaan. Om de beschikbare hoeveelheid As uit te logen zal een tweede (cascade) pH-staat extractie nodig zijn. Ook is niet bewezen dat door zuurtoevoeging de as geen chemische verandering ondergaat, waardoor deze componenten beschikbaar komen voor uitloging. Het soort zuur dat voor het titreren wordt gebruikt kan ook nog van invloed zijn op de uitloging van sommige componenten (bijvoorbeeld Ca). Toch kan de pH-staat proef bijdragen tot het inzicht in de uitloging van een afvalstof. Zo wordt met de pH-staat proef vastgesteld dat pH-afhankelijke componenten zoals Cu, Mn en Zn toch in vrij grote hoeveelheden kunnen vrijkomen, al wordt geen inzicht verkregen welke concentraties kunnen optreden.

5. EVALUATIE VAN DE RESULTATEN

5.1 Algemeen

In dit hoofdstuk worden de resultaten van de uitgevoerde experimenten onderling vergeleken. De figuren die ter verduidelijking worden gebruikt zijn opgenomen in bijlage 8.

In paragraaf 5.2 worden de kolomproeven onderling vergeleken aan de hand van debiet, kolomdiameter en kolomhoogte.

Paragraaf 5.3 geeft een vergelijking tussen de kolom- en cascade-schudproeven voor AFBC-as en PCC-as.

In paragraaf 5.4 worden beide assen onderling vergeleken. Tenslotte wordt in paragraaf 5.5 aan de hand van een voorbeeld getoond hoe de resultaten van de kolom- en cascadeproeven kunnen worden gebruikt in berekeningen met betrekking tot uitloogsituaties in de praktijk.

5.2 Vergelijking kolomproeven onderling

De reproduceerbaarheid van de kolomproef blijkt uit een vergelijking tussen de kolommen 5 en 6 (bijlage 3), die onder vrijwel identieke omstandigheden zijn bedreven. Hierbij zijn de verschillen in uitloging van de onderzochte componenten zeer gering. Door een goed gedefinieerde pakking blijken problemen als voorkeurstroming en kanaalvorming in de kolommen te ondervangen.

Het debiet blijkt vooral bij de 5 cm $\varnothing$ kolommen invloed te hebben op de uitloging van Ca, K en in geringe mate As. Voor Ca is dit toe te schrijven aan de langere verblijftijd van het eluaat in de kolom met een lager debiet (zie figuur 3.4). Omdat in de lengterichting van de kolom gezien, eerder de verzadigingsconcentratie wordt bereikt en dit een onstabiel evenwicht in de kolom geeft zal de Ca-concentratie aan de uitloop van de kolom door neerslag van Ca(OH)_2 lager zijn. Bij K neemt de uitloging toe bij afnemend debiet. Kennelijk wordt de K-uitloging door diffusie bepaald en is het debiet in sommige gevallen te hoog om voor K een chemisch evenwicht te bereiken. De invloed van het debiet op de As-uitloging wordt veroorzaakt door het verschil in Ca-uitloging. De As-uitloging is namelijk gekoppeld aan de Ca-uitloging

(fig. 4.22). Doordat bij de kolommen met een hoger debiet de Ca-concentratie sneller afneemt, is de maximale As-concentratie (piek in figuren 3.8 en 3.9) bij deze kolommen iets hoger. De totale hoeveelheid As die vrijkomt, als functie van de L/S-verhouding blijft echter gelijk. Bij de 2 cm $\emptyset$ kolommen blijkt de invloed van het debiet, dat absoluut gezien een factor 1,2-6 hoger ligt dan bij de 5 cm $\emptyset$ kolommen, geringer te zijn. De onderlinge afwijkingen vertonen hetzelfde beeld als bij de 5 cm $\emptyset$ kolommen.

De invloed van de kolomdiameter kan worden afgelezen uit de vergelijking van kolom 3 met kolom 8, waarbij het debiet in kolom 8 wel een factor 1,2 hoger ligt (debiet in cm/uur). In figuur 8.1 worden de uitloogkarakteristieken van beide kolommen voor Ca, K, As en V vergeleken. Van de andere componenten zijn te weinig meetgegevens om een goede vergelijking mogelijk te maken.

Uit figuur 8.1 blijkt tussen de kolomdiameters van 2 en 5 cm $\emptyset$ weinig verschil in de uitloogkarakteristieken van de gegeven componenten te bestaan.

De invloed van de kolomhoogte kan worden afgelezen uit de grafieken in bijlage 3, waarbij de kolommen 5/6 en kolom 7 met ongeveer gelijk debiet zijn bedreven. Uit deze figuren blijkt dat er voor de gemeten componenten nauwelijks of geen verschil in uitloging bestaat bij verschil in kolomhoogte van 14 en 24 cm, hetgeen een aanwijzing is dat er in deze kolommen chemisch evenwicht bestaat.

PCC-as

Omdat met de PCC-as maar 2 kolommen bedreven zijn, is voor deze as geen uitgebreide vergelijking mogelijk. Kan ervan uitgegaan worden dat de PCC-as zich hetzelfde gedraagt als de AFBC-as, dan zal alleen het debiet invloed hebben op het uitlooggedrag van de as. Een factor 2 verschil in het debiet blijkt echter nauwelijks verschillen op te leveren. In de kolommen bestaat dus kennelijk chemisch evenwicht voor de gemeten componenten.

5.3 Vergelijking kolom- en cascadeproeven

Het grootste verschil tussen de kolomproeven en de cascade-schudproeven ligt bij het vast-vloeistofcontact. Bij de schudproeven bestaat er een zeer intensief contact tussen vaste stof en vloeistof. Indien de schudtijd voldoende lang is om evenwicht te bereiken wordt de uitloging van componenten uit de vaste stof en dus de uiteindelijke concentratie in de vloeistof, bepaald door het chemisch evenwicht in het systeem. Bij de kolomproeven kan de diffusie een erg grote invloed hebben op de uitloging van componenten uit de as. Er is dan geen evenwicht in de kolom maar een "stationaire toestand", waarbij het debiet door de kolom van invloed is op de concentratie van het eluaat. In dit geval, dus als de uitloging wordt bepaald door diffusie-snelheden, zal de cascade-schudproef een geheel ander beeld opleveren dan de kolomproef. De eluaatconcentraties zullen bij de schudproef hoger zijn dan bij de kolomproef en er wordt een hogere uitloogbaarheid bepaald. De vergelijkbaarheid tussen cascade-schudproef en de kolomproef zal beter opgaan, indien ook in de kolom een chemisch evenwicht bestaat. Verschillen in eluaatconcentraties worden dan alleen veroorzaakt door het verschil in "type-reactor". Over de kolom is van boven naar beneden een concentratiegradiënt aanwezig, terwijl bij de schudproef de concentratie in de reactor overal gelijk is. Indien de uitloging van een component afhankelijk is van de concentratie van een andere component, kan dit verschillen in eluaatconcentratie tussen beide proeven geven. Deze verschillen zullen steeds geringer worden naarmate de L/S-verhouding kleiner is.

AFBC-as

In figuren 8.2.1 en 8.2.2 worden de uitloogkarakteristieken, verkregen bij kolom en cascade-schudproeven onderling vergeleken voor de componenten Ca, K, As, Cr, Mn, Mo en V. Voor de vergelijking zijn de kolommen 3 (diameter 5.0 cm) en 8 (diameter 2.0 cm) gebruikt en de resultaten van de cascadeproeven met 3 start L/S-verhoudingen (10, 50 en 200 g/g).

Behalve voor K, blijken de cascade-schudproeven praktisch gelijke, of iets hogere uitloogpercentages op te leveren dan de kolomproeven, waarschijnlijk als gevolg van het meer intensieve vast/vloeistofcontact. De K-uitloging ligt bij de cascadeproeven iets lager.

Mogelijk verloopt de K-uitloging zo langzaam, dat voor deze component nog geen evenwicht is bereikt in de schudtijd van 22 uur. (zie pH-staat proeven 6 en 16 uur). Voor alle componenten blijken de resultaten van de cascadeproeven echter goed vergelijkbaar met die van de kolomproeven.

PCC-as

Voor de PCC-as worden de uitloogkarakteristieken van kolom- en cascadeproeven onderling vergeleken in figuren 8.3.1 en 8.3.2. Voor de gemeten componenten zijn de resultaten vergelijkbaar met de voor AFBC-as bereikte resultaten. Alleen voor Cr wordt een wat grotere afwijking gevonden, echter bij dermate lage concentraties dat deze afwijking toegeschreven zou kunnen worden aan onnauwkeurigheid van de eluaatanalyse.

De cascade-schudproeven blijken voor beide assen, voor de gemeten componenten, goed overeen te komen met de kolomproeven. De over het algemeen iets hogere concentraties worden veroorzaakt door intensiever vast/vloeistofcontact bij de schudproeven. In hoeverre hierbij de contacttijd van invloed is op de uitloging van componenten uit de as is nog niet onderzocht. Vervanging van de kolomproef door de cascadeproef kan overwogen worden als de uitloging op langere termijn ($L/S > 5$) moet worden bestudeerd. Bij kleinere L/S -verhoudingen is de tijdswinst ten opzichte van de kolomproeven gering en ontstaan voor de schudproef praktische problemen bij schudden (te hoge vaste stofconcentratie) en afscheiden van as en eluaat (veel eluaat blijft achter in de as).

5.4 Vergelijking AFBC-as met PCC-as

In de figuren 8.4.1 en 8.4.2 worden beide assen onderling vergeleken voor de componenten Ca, K, As, Mn, Mo en V, aan de hand van de resultaten van de kolomproeven. Figuur 8.4.3 geeft voor beide assen het concentratieverloop voor de componenten Ca, As en V.

Calcium

Voor de AFBC-as is de direct voor uitloging beschikbare fractie groter dan voor de PCC-as (ca. 20% voor AFBC-as, ca. 6% voor PCC-as), waarschijnlijk omdat in de AFBB-as aparte kalkdeeltjes voorkomen.

De fractie "matrix"-Ca blijkt voor de PCC-as beter voor uitloging beschikbaar dan voor de AFBC-as, hetgeen afgeleid kan worden uit de helling van de uitloogkarakteristiek. Voor beide assen bedraagt de moeilijk uitlogbare fractie "matrix"-Ca 25-30%.

Kalium

Analoog aan Ca blijkt de fractie direct voor uitloging beschikbaar K bij de AFBC-as groter. Mogelijk is het makkelijk uitloogbaar K afkomstig van de kalkdeeltjes in de AFBC-as. Echter gaat het "matrix"-K bij de AFBC-as sneller in oplossing, waardoor de totale hoeveelheid uitgeloozd K voor de AFBC-as vele malen groter is dan voor de PCC-as.

Arseen

Door de afhankelijkheid van de Ca-uitloging komt het As uit de PCC-as bij veel lagere L/S-verhoudingen in veel grotere hoeveelheden vrij. In figuur 8.4.3 is duidelijk te zien dat bij de AFBC-as de concentratiepiek voor As niet alleen verschuift naar een grotere L/S-verhouding, maar dat door de grotere Ca-concentratie in de AFBC-as ook de hoogte van de piek veel kleiner is dan bij de PCC-as. De hogere As-concentraties bij de PCC-as kunnen ook worden veroorzaakt door de hogere temperatuur bij poederkoolverbranding. Hierdoor mag worden verwacht dat het As meer aan de oppervlakte van de asdeeltjes zit dan bij de AFBC-as (verbrandingstemperatuur 800-900°C). Verder zal de As-concentratie in de beide assen ook van invloed zijn op de hoogte van de concentratiepiek.

Mangaan

Voor Mn zijn te weinig meetpunten verkregen om een goede onderlinge vergelijking tussen de assen te maken. Uit de kolomproeven is gebleken dat voor beide assen de op korte termijn voor uitloging beschikbare fractie zeer klein is (< 1%).

Molybdeen

Deze component is in de PCC-as duidelijk beter beschikbaar. Vrij snel na het bevochtigen komen hoge Mo-concentraties vrij en is al snel de helft van het in de as aanwezige Mo uitgeloozd. De goed voor uitloging beschikbare fractie Mo is bij de AFBC-as veel kleiner (ca. 10%). Blijkbaar ligt Mo in de AFBC-as meer in de matrix van de asdeeltjes opgesloten.

Vanadium

De uitloging van V uit beide assen vertoont in principe overeenkomsten met de As-uitloging, zoals in hoofdstuk 4 al is opgemerkt. De afhankelijkheid van de Ca-uitloging is voor V echter veel kleiner dan voor As. In de concentratiegrafieken van figuur 8.4.3 is te zien dat bij de PCC-as de concentratie-piek eerder begint en hoger is dan bij de AFBC-as, evenals bij As. Een hogere oppervlakteconcentratie van V in de PCC-as lijkt onwaarschijnlijk omdat V veel minder vluchtig is dan As. De verschillen in V-uitloging tussen beide assen worden kennelijk toch door de hogere Ca-concentratie in de AFBC-as veroorzaakt.

5.5 Toepassing van uitloogresultaten in berekeningen

Terugkomend op het doel en de verwachting van de kolomproeven (3.1), kan worden gesteld dat:

- de doelstelling om in relatief korte tijd (4 maanden) een voorstelling van de uitloging van kolenas over een lange periode te geven is bereikt;
- de uitloogkarakteristieken voor de onderzochte componenten zijn vastgelegd;
- nader onderzoek nodig is om de invloed van het debiet op de eluaatconcentraties vast te kunnen stellen.

Als er mag worden gesteld dat een lager debiet, geen grote verschuivingen in de uitloogkarakteristieken teweeg brengt, kunnen de tijdens dit onderzoek behaalde resultaten worden gebruikt in berekeningen met betrekking tot allerlei situaties waarin uitloging kan optreden.

Als voorbeeld kan de volgende situatie worden doorgerekend. Stel dat een hoeveelheid as zodanig is opgeslagen dat regenwater van bovenaf kan indringen en dat het geheel boven grondwaterniveau ligt. Als de hoogte van het pakket h meter is, dan is per m^2 op het terrein $h \text{ m}^3$ as aanwezig.

Voor een directe vergelijking met de in 3.1 gedefinieerde L/S-verhouding is het stortgewicht van belang. Als het stortgewicht $S \text{ kg/m}^3$ bedraagt is de hoeveelheid as per m^2 : $S \times h \text{ kg}$.

Uitgaande van een regenval van $0,75 \text{ m}^3$ regenwater per m^2 , waarvan ca. $0,25 \text{ m}^3$ zal verdampen, kan worden becijferd dat per jaar een L/S van $\frac{0,5}{S \times h} \text{ m}^3/\text{kg}$ wordt bereikt, hetgeen overeenkomt met $500/Sxh \text{ g/g}$.

In eerstvolgende tabel is voor de 2 onderzochte assen berekend hoeveel jaar er nodig is voor het bereiken van een L/S-verhouding van 1 g/g (of m^3/ton).

	AFBC-as	PCC-as
storthoogte h	(S = 600 kg/m^3)	(S = 1380 kg/m^3)
m	jaar	jaar
1	1,2	2,8
2	2,4	5,5
5	6	14
10	12	28

Aantal jaren dat benodigd is voor $L/S = 1$, afhankelijk van storthoogte.

Voor de PCC-as betekent dit dat bij een storthoogte van 5 meter de hoge beginconcentraties voor Cr, Cu, Mn en Zn gedurende ca. 10 jaar op kunnen treden. Wellicht dat bij een lagere doorstroomsnelheid de pH sneller zal stijgen waardoor de concentraties van deze componenten eerder zullen zakken; toch kan uit kolomproeven en berekeningen aan de hand van uitloogresultaten worden afgeleid dat "onbewaakt" storten van deze as zoals in dit voorbeeld, bodemecologisch waarschijnlijk niet verantwoord is. Deze laatste conclusie wordt in belangrijke mate tevens ondersteund door de hoge Mo-concentratie die, onafhankelijk van de pH tot 20 ppm kan oplopen.

Voor de AFBC-as lijken problemen met betrekking tot uitloging van giftige metalen op korte termijn niet te bestaan. Hoge As-concentraties (> 10 ppb) zullen zelfs bij een geringe storthoogte pas na tientallen jaren optreden, terwijl het maximum in de concentratie-piek pas na 200 jaar wordt bereikt. Wellicht kan ook voor de AFBC-as Mo problemen opleveren (concentratie ca. 0,5 ppm). Om dit te onderzoeken zullen kolomproeven met veel lagere debieten moeten worden uitgevoerd (ca. 1 cm/uur). Indien de eluaten van beide assen worden getoetst aan de IMP-streefwaarden voor de kwaliteit van oppervlaktewater ten behoeve van de produktie van drinkwater, dan levert de pH problemen op. Beide assen geven een

eluaat dat ruim boven de streefwaarde (5,5-9) uitkomt. Bij een situatie zoals de in dit voorbeeld omschreven asopslag zou dus voorkòmen moeten worden dat percolatiewater in contact komt met bodem- of aquatisch milieu.

6. VERVOLGONDERZOEK

Door de SOSUV is een conceptvoorstel voor een standaard uitloogtest voor verbrandingsresiduen opgesteld. Deze test bevat een drietal experimenten waarvan een kolomexperiment en een cascade-schudexperiment de belangrijkste zijn. Een aantal variabelen in deze experimenten dienen in SOSUV-verband nog nader te worden onderzocht. Dit zijn:

- a. Invloed debiet en kolomdimensies op de uitloogkarakteristiek.
- b. Effect van vast/vloeistofcontact en contacttijd op de eluaatconcentraties.
- c. Toepasbaarheid van de test op produkten van kolenassen en andere dan PCC-assen.

Ad. a. Uit de onderlinge vergelijking van de kolommen met verschillende afmetingen (paragraaf 5.2) is gebleken dat hoogte en diameter van de kolom niet of nauwelijks invloed hebben op de uitloogkarakteristieken van de gemeten componenten. Extrapolatie van de resultaten naar grotere diameter en hoogte moet dus mogelijk zijn. Hierbij dient de invloed van het debiet op de uitloogkarakteristieken nog nader te worden onderzocht. De in [4] voorgestelde lysimeterproeven lijken gezien de resultaten van het onderhavige onderzoek en resultaten van andere onderzoekers, overbodig, vooral gezien de hoge kosten die een dergelijk onderzoek met zich meebrengt.

Ad. b. Een tweede aspect dat bij het vervolgonderzoek beschouwd dient te worden zijn de cascade-schudproeven. Zoals in paragraaf 5.3 reeds omschreven zijn de parameters vast/vloeistofcontact en tijdsduur voor 1 extractie van invloed op het uitlooggedrag van een aantal componenten. Deze parameters dienen dus nader onderzocht te worden, om de vertaalbaarheid naar de kolomproeven en wellicht naar de praktijk-situatie mogelijk te maken.

Ad. c. De concept-standaard/uitloogtest is ontworpen voor kolenassen, afkomstig van poederkoolverbranding, maar lijkt, gezien de resultaten van de uitgevoerde experimenten ook toepasbaar op AFBC-

assen. Nader onderzoek dient met deze assen te worden uitgevoerd om de variabelen, zoals die in de test voor PCC-as zijn vastgelegd, ook voor AFBC-assen te kunnen omschrijven. Ook voor produkten van PCC- en AFBC-assen dient de omschrijving van de test te worden aangepast.

Na uitwerking van de standaard uitloogtest zal deze worden toegepast op AFBC-assen, afkomstig van verschillende kolensoorten en assen die onder verschillende stookcondities zijn geproduceerd. Te onderzoeken parameters met betrekking tot de stookcondities zijn onder andere de kalkdosering (binding van zwaveloxiden), ovenrendement (asgehalte) en bedtemperatuur.

Met het reeds uitgevoerde onderzoekprogramma, de resultaten van de SOSUV-activiteiten en het aangegeven vervolgonderzoek, wordt beoogd een goed beeld te verkrijgen van de milieu-implicaties van AFBC-assen, op korte, middellange en lange termijn.

7. LITERATUUR

[1] G. v.d. Westen

IBBC-TNO; Notitie met resultaten van uitloogonderzoek met gips-vliegas-cement mengsels.

[2] H.A. van der Sloot

ECN-120; Leaching of trace elements from coal-solid waste.

[3] W.M.A. Kox

Oriënterend uitloogonderzoek met fluid-bed kolenas

TNO-rapport, ref.nr. 81-012245, september 1981.

[4] Gerritsen, Kox, Walpot

Karakterisering kolenassen (feasibility-studie)

TNO-rapport, ref.nr. 81-07014, mei 1981.

[5] J.I. Walpot

Karakterisering van monsters afkomstig van afbb-beproeving run 002.

TNO-rapport, ref.nr. 82-03019, maart 1982.

Laan van Westenenk 501
Postbus 342
7300 AH Apeldoorn

www.mep.tno.nl

T 055 549 34 93
F 055 549 32 01
info@mep.tno.nl

TNO-rapport

R 83/01610

Bijlagen behorende bij rapport:

Uitloging van kolenas

Datum	februari 1983 N.P., tot vrijgave door BEOP
Auteurs	Ing. R. Gerritsen Ir. J.I. Walpot
Met medewerking van	Ir. B. Boesmans Afdeling Analytische Chemie E. Goldebelt
Projectnummer	8722-50065
Trefwoorden	
Bestemd voor	Bureau Energie-onderzoekprojecten p/a ECN Postbus 1 1755 ZG Petten

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor onderzoeksopdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst. Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belanghebbenden is toegestaan.

BIJLAGE I

PROEF	TIJDSDUUR	DOEL EN VERWACHTING VAN DE PROEF
Kolomproef $\varnothing$ 5 cm	4 mnd.	Goede relatie tot praktijksituatie representeert 1-500 jaar
Kolomproef $\varnothing$ 2 cm	4 mnd.	Goede relatie tot praktijksituatie representeert 10-2000 jaar
Cascadeproeven	2-3 wk.	Nabootsing van kolomproef representeert 5-2000 jaar
pH-staat proeven pH 3-5	1-2 dg.	"Beschikbaarheid" van componenten geen praktische waarde

Tabel 1.1: Overzicht uitgevoerde experimenten

	AFBC-as 31047002	PCC-as: Kema-13
Absolute dichtheid [kg/m ³]	2300 ± 50	1950 ± 20
Stampvolumegewicht [kg/m ³]	600 ± 10	1380 ± 20
Porositeit [-]	0,74 ± 0,03	0,29 ± 0,01
Ca [%]	7,4 ± 0,1	*1,15 ± 0,05
K [%]	0,80 ± 0,03	*1,76 ± 0,05
As [ppm]	18 ± 2	* 66 ± 6
Cr (tot) [ppm]	110 ± 5	* 130 ± 5
Cr (VI) [ppm]	2 ± 0,5	-
Cu [ppm]	95 ± 5	* 144 ± 5
Mn [ppm]	420 ± 10	380 ± 10
Mo [ppm]	40 ± 10	* 26 ± 10
Pb [ppm]	115 ± 5	135 ± 5
V [ppm]	140 ± 10	160 ± 10
Zn [ppm]	120 ± 5	* 330 ± 10
Si [%]	11,2 ± 0,2	27 ± 1
Al [%]	10,3 ± 0,2	11,4 ± 0,2
Fe [%]	2,44 ± 0,05	*3,5 ± 0,2
Be [ppm]	5,7 ± 0,5	33 ± 2
Cd [ppm]	< 1,0	1,2 ± 0,2
Co [ppm]	33 ± 1	51 ± 2
Hg [ppm]	0,62 ± 0,03	< 0,2
Ni [ppm]	92 ± 3	90 ± 3
Sb [ppm]	< 0,1	* 10 ± 1
Se [ppm]	0,60 ± 0,05	* 2 ± 0,1
PO ₄ ³⁻ [%]	0,57 ± 0,03	-
SO ₄ ²⁻ [%]	1,12 ± 0,04	0,53 ± 0,03
F ⁻ [ppm]	460 ± 10	4,3 ± 0,2
S ²⁻ [ppm]	110 ± 20	-

* gemiddelden ringonderzoek SOSUV

Tabel 1.2: Fysische en chemische karakterisering van de onderzochte asmonsters

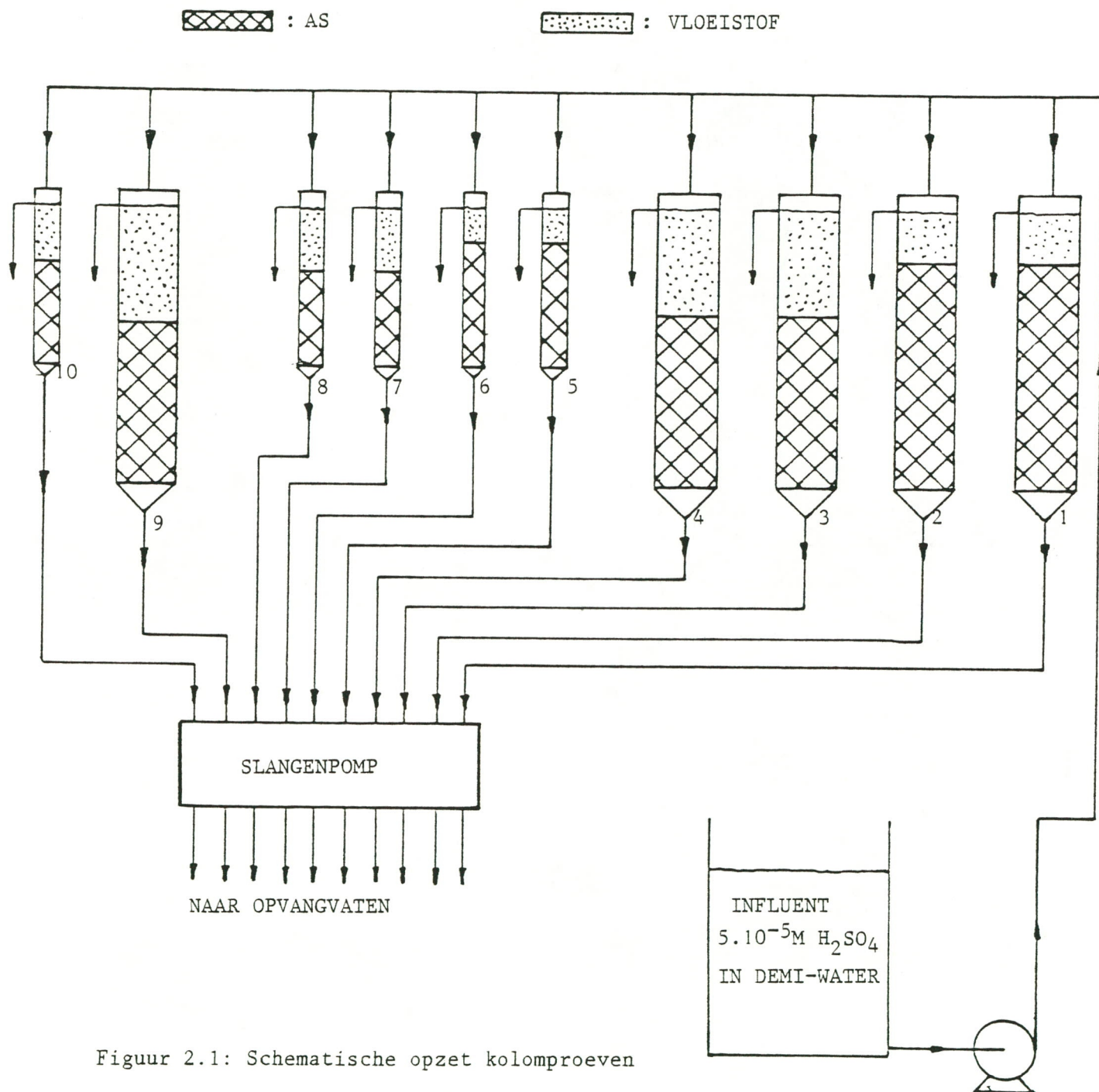
Kolom nummer	Type as	Diameter kolom	Hoogte askolom	Gewicht as	Volume as	Stort- gewicht	Porositeit	Gepland debiet
-	-	cm ø	cm	gram	cm ³	gram/cm ³	-	ml./uur
1	AFBC	5.0	36,5	415,1	716,7	0,58	0,748	99
2	"	5.0	36,3	415,1	712,7	0,58	0,747	99
3	"	5.0	26,1	296,5	512,5	0,58	0,748	99
4	"	5.0	26,2	296,5	514,4	0,58	0,749	47,5
5	"	2.0	24,1	48,44	75,7	0,64	0,722	47,5
6	"	2.0	24,3	48,44	76,3	0,64	0,724	47,5
7	"	2.0	14,0	28,46	44,0	0,65	0,719	47,5
8	"	2.0	14,4	28,46	45,2	0,63	0,726	14,2
9	PCC	5.0	22,6	600,0	443,7	1,35	0,307	99
10	"	2.0	15,6	68,57	49,0	1,40	0,282	47,5

AFBC - 31047002 : Abs.dichtheid : 2,3 g/cm³

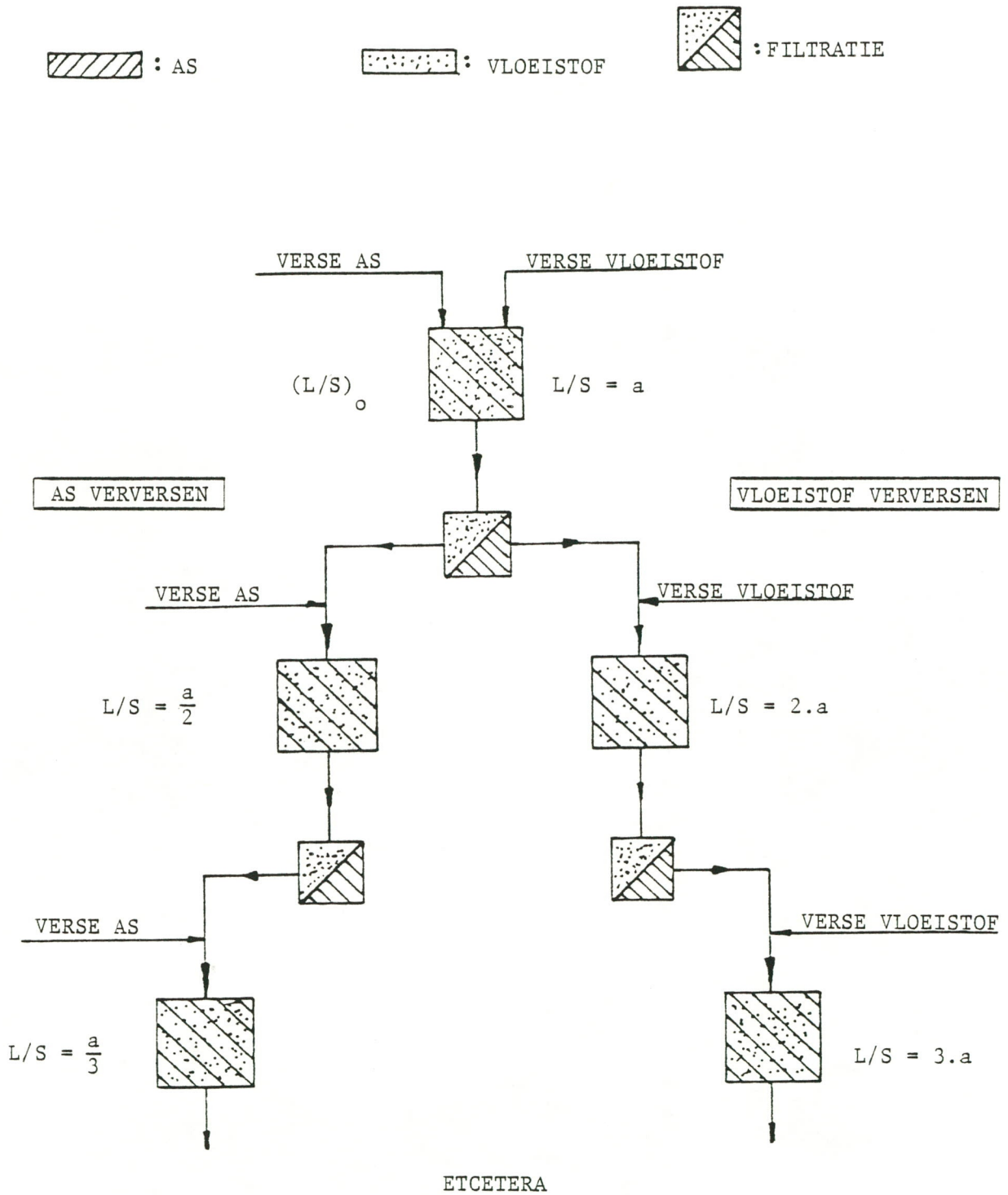
PCC - kema-13 : Abs.dichtheid : 1,95 g/cm³

Tabel 1.3: Gegevens kolommen direct na vullen

BIJLAGE II



Figuur 2.1: Schematische opzet kolomproeven



Figuur 2.2: Schematische opzet cascade-schudproeven

BIJLAGE III

Figuur 3.1 Totaal effluent als functie van de tijd

" 3.2 L/S-verhouding als functie van de tijd

" 3.3 pH als functie van de L/S-verhouding

" 3.4 Uitloogkarakteristieken Calcium voor 5 cm ø kolommen

" 3.5 " " " 2 cm ø "

" 3.6 " Kalium " 5 cm ø "

" 3.7 " " " 2 cm ø "

" 3.8 " Arseen " 5 cm ø "

" 3.9 " " " 2 cm ø "

" 3.10 " Chroom " 5 cm ø "

" 3.11 " " " 2 cm ø "

" 3.12 " Koper " 5 cm ø "

" 3.13 " " " 2 cm ø "

" 3.14 " Lood " 5 cm ø "

" 3.15 " " " 2 cm ø "

" 3.16 " Mangaan " 5 cm ø "

" 3.17 " " " 2 cm ø "

" 3.18 " Molybdeen " 5 cm ø "

" 3.19 " " " 2 cm ø "

" 3.20 " Vanadium " 5 cm ø "

" 3.21 " " " 2 cm ø "

" 3.22 " Zink " 5 cm ø en 2 cm ø kolommen

" 3.23 Verband tussen L/S en concentratie voor diverse componenten

" 3.24 " " " " %-uitgeloogd " " "

Fig. 3.1 : Totaal effluent als functie van de tijd

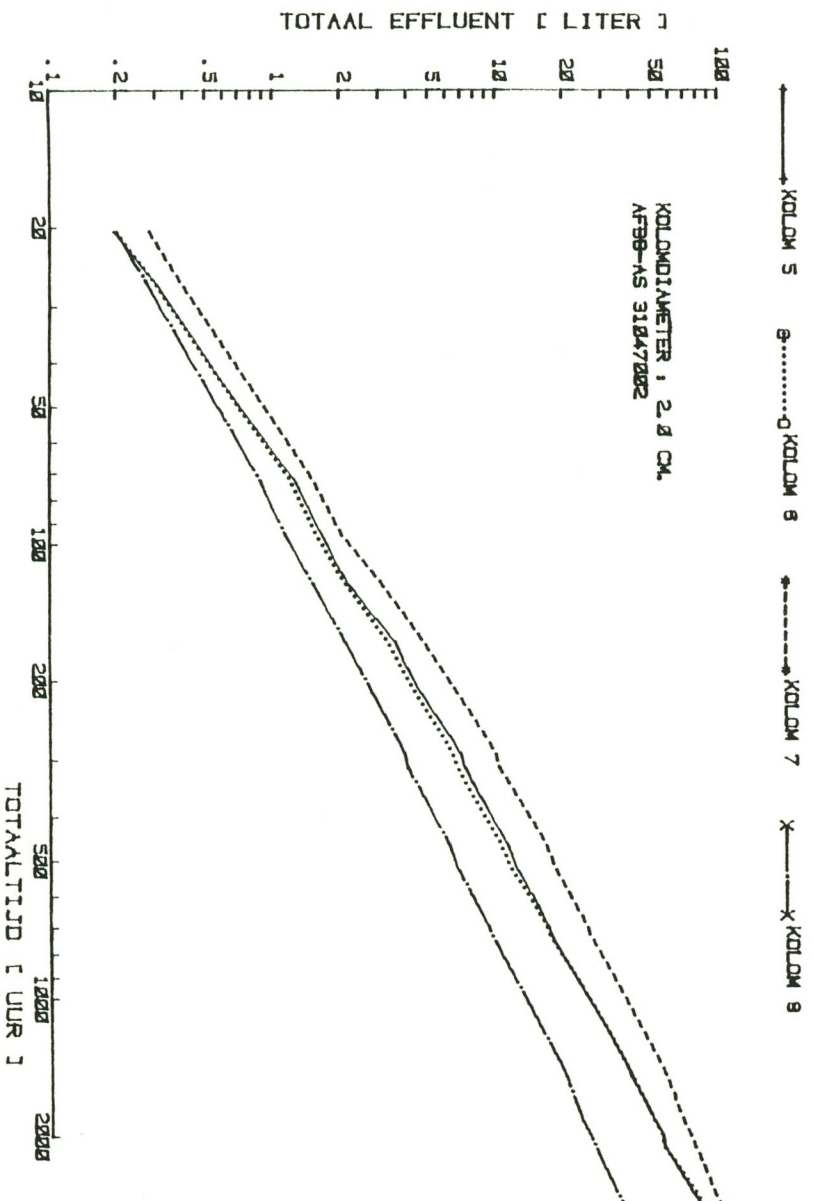
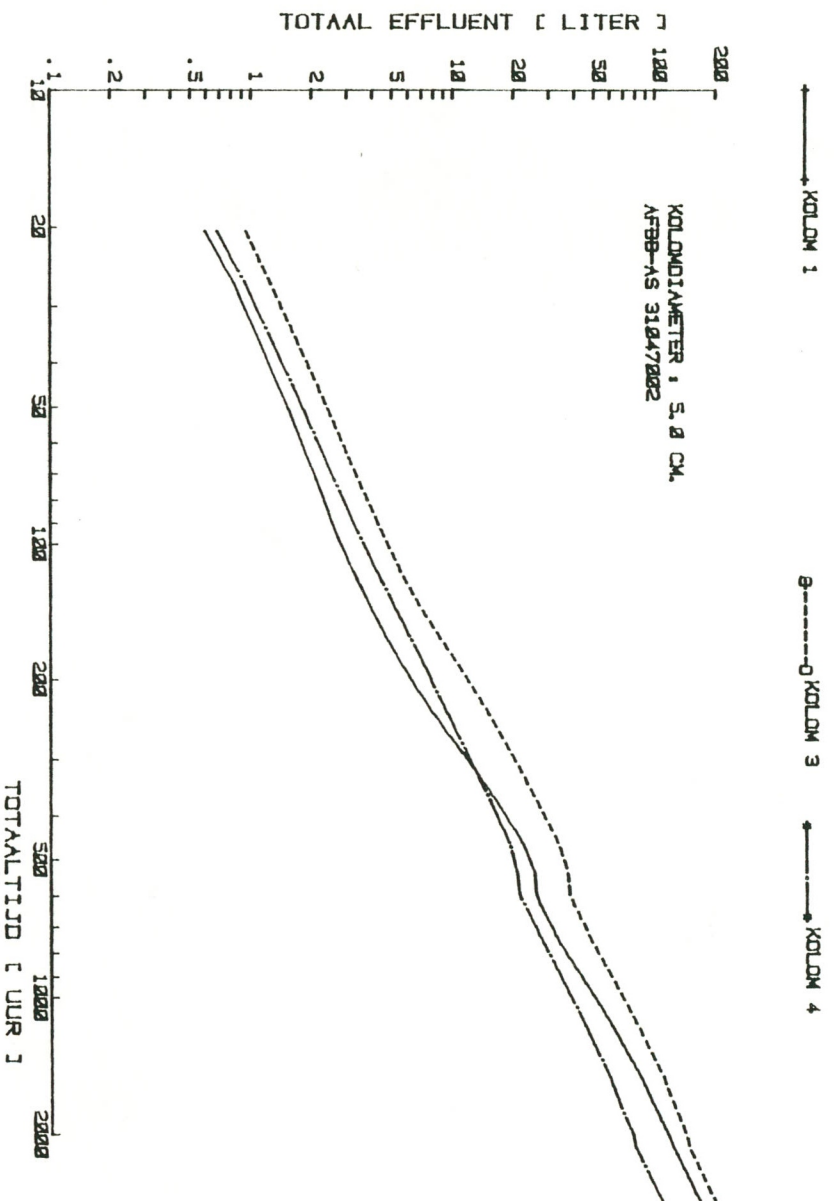


Fig. 3.2 : L/S - verhouding als functie van de tijd

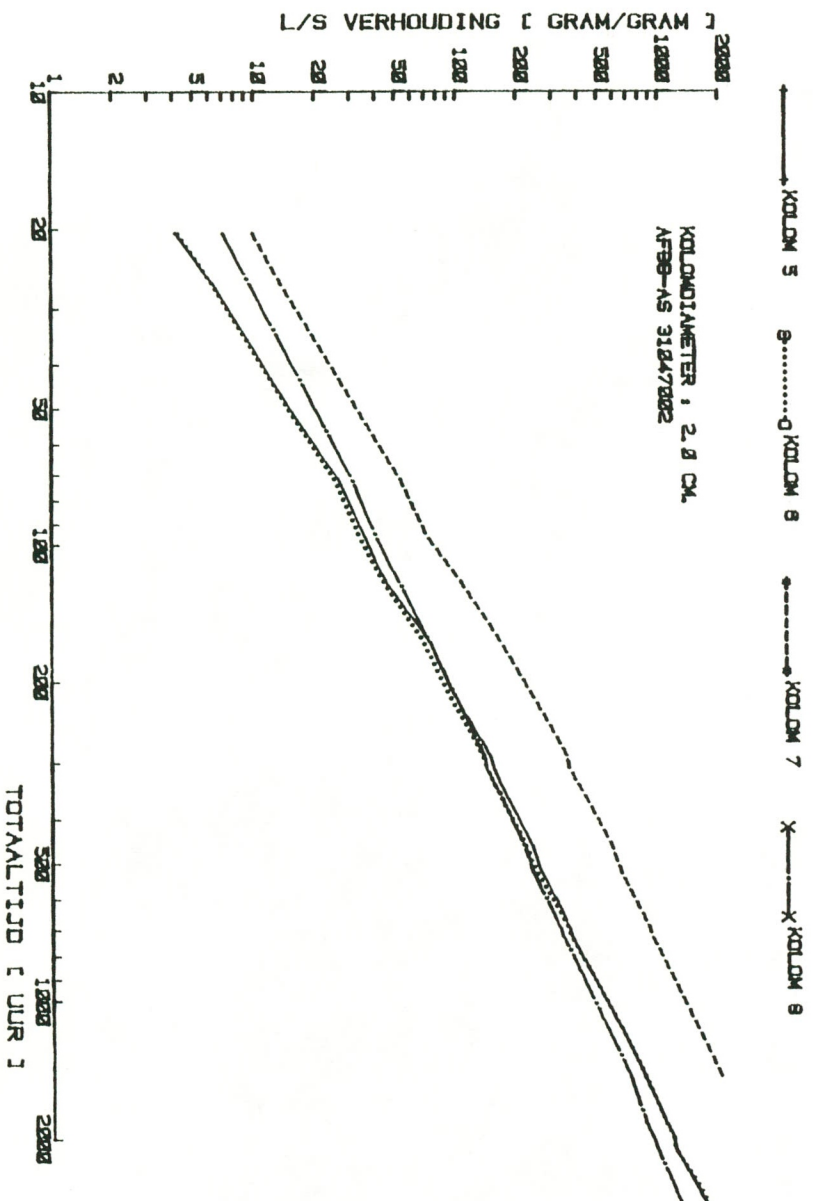
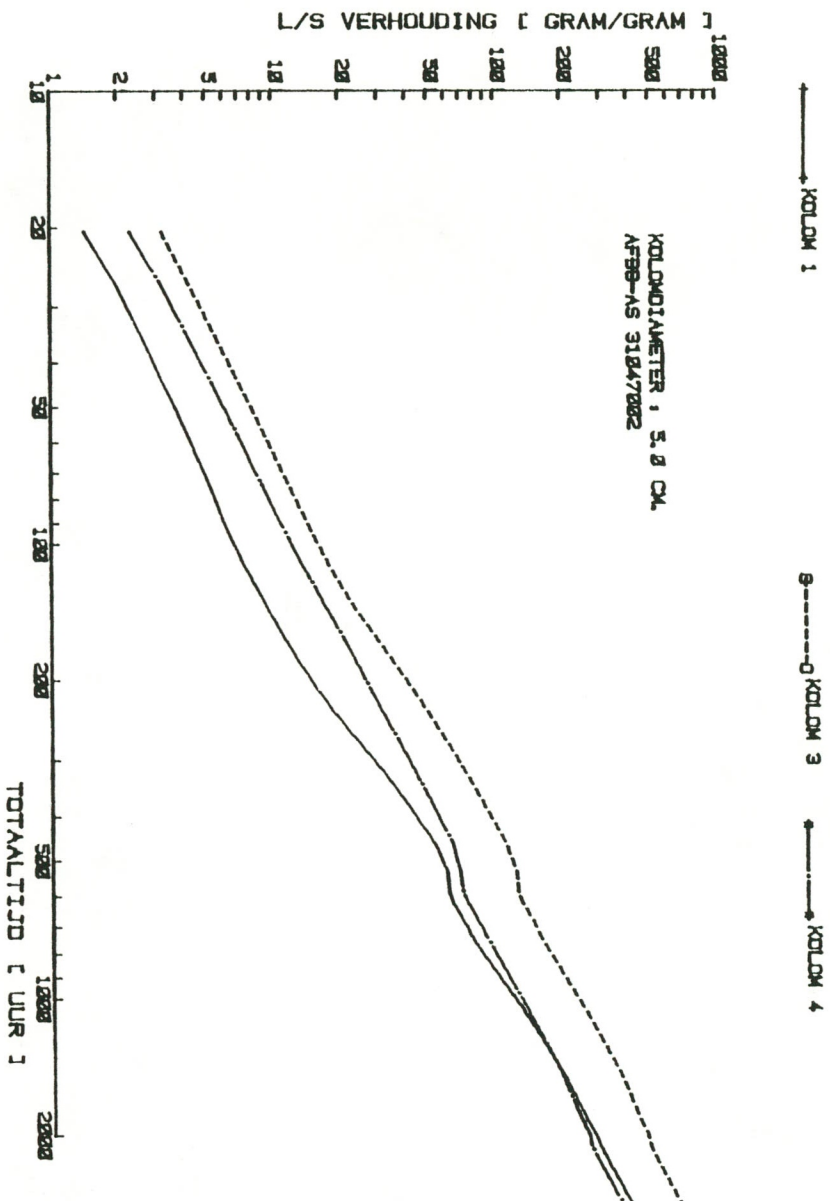


Fig. 3.3 : pH als functie van de L/S - verhouding

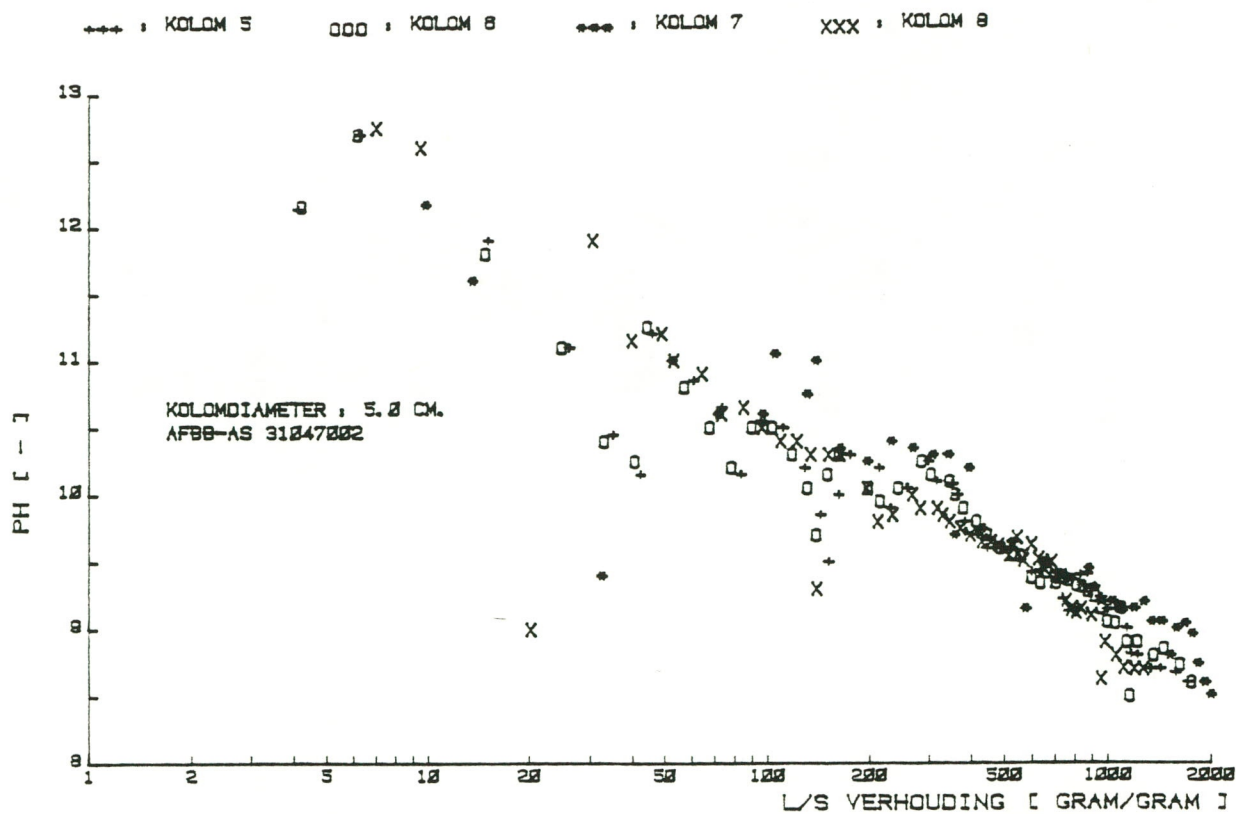
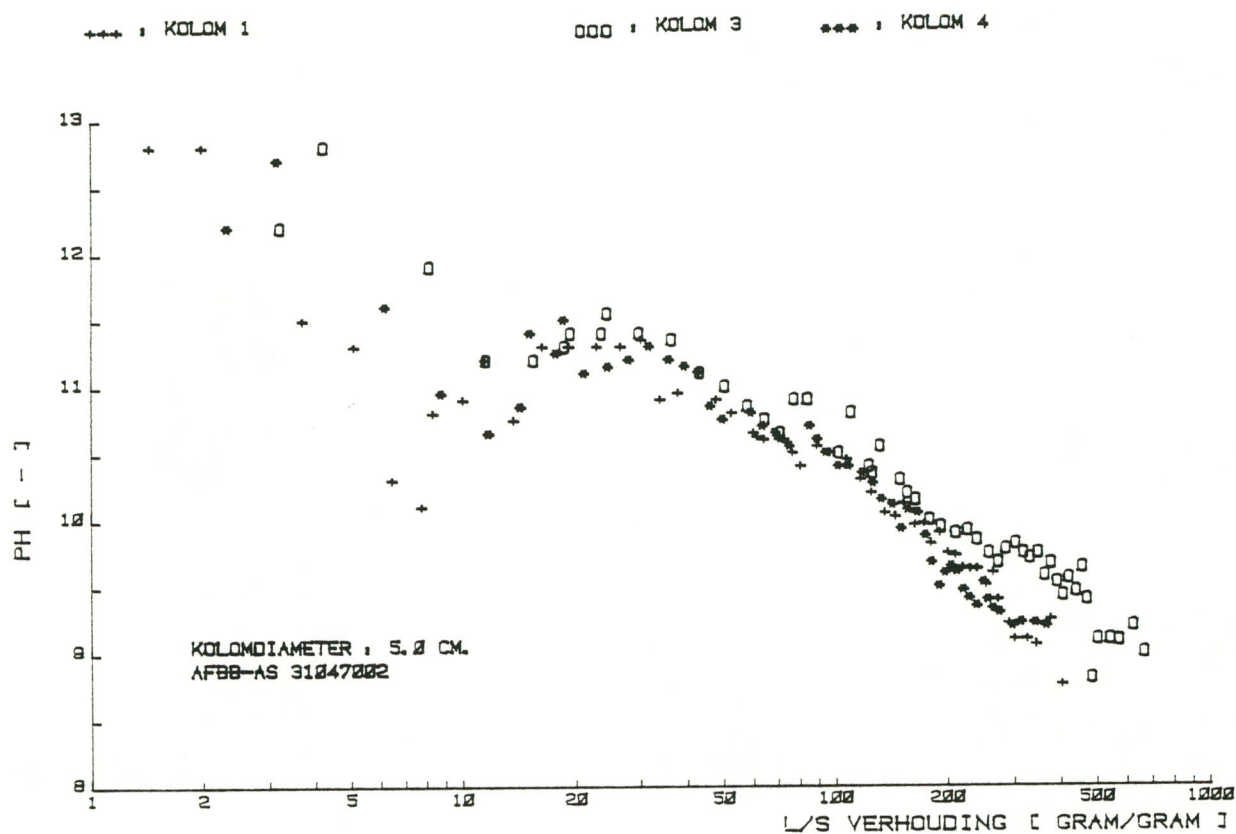


Fig. 3.4 : Uitloogkarakteristieken Calcium voor 5 cm. kolommen

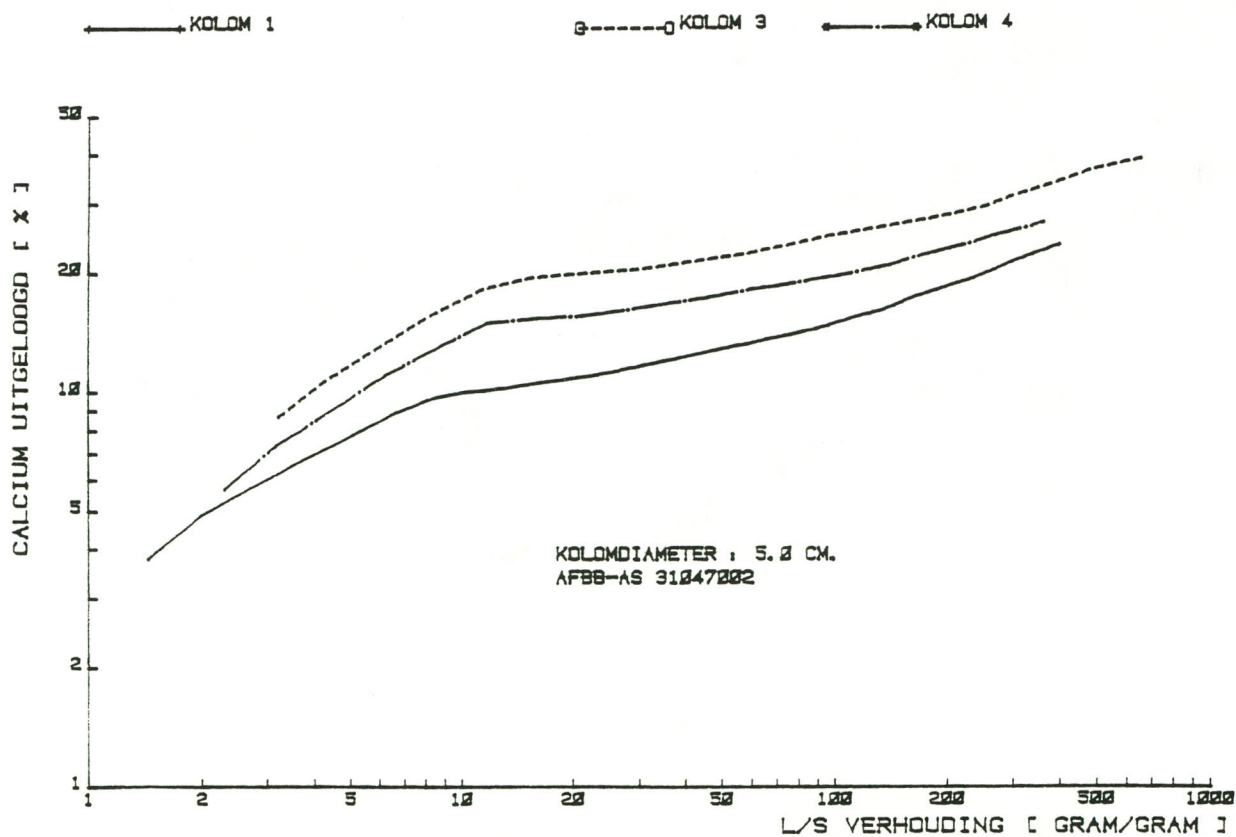
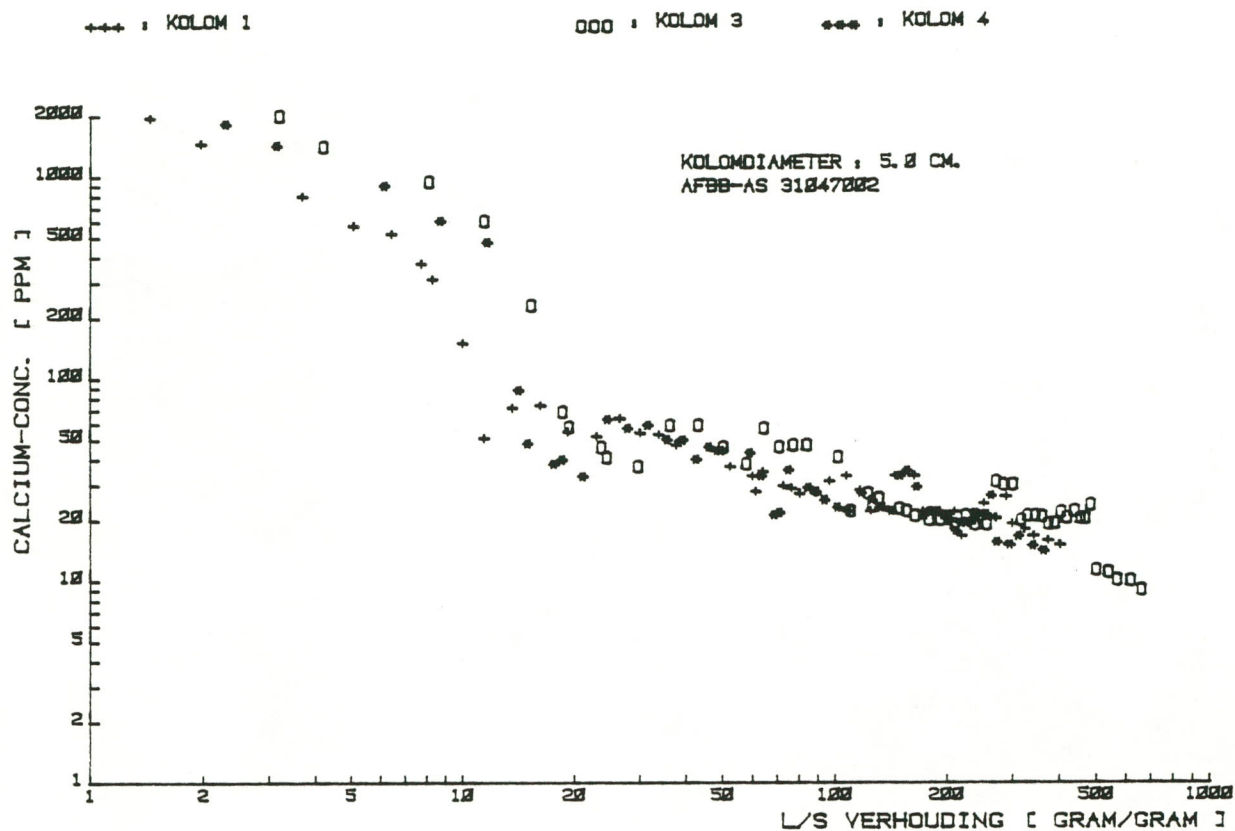


Fig. 3.5 : Uitloogkarakteristieken Calcium voor 2 cm. kolommen

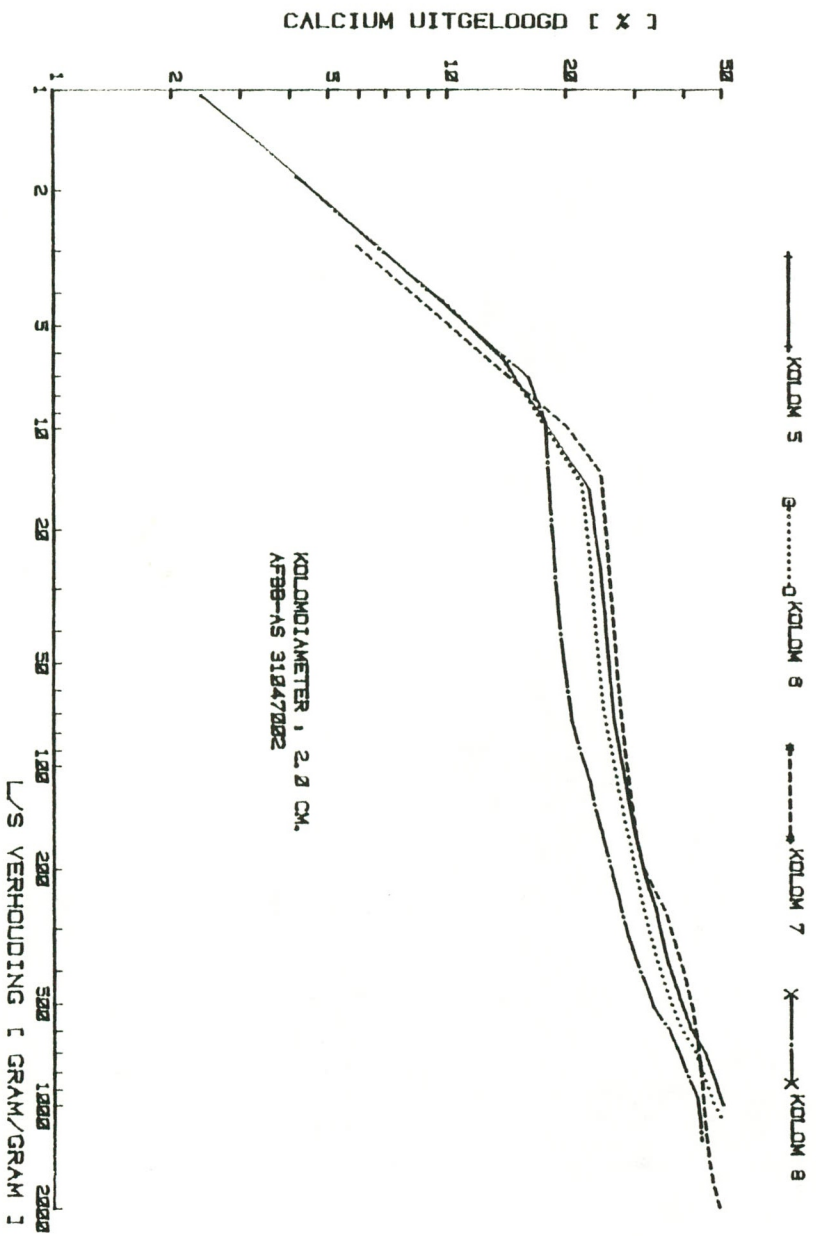
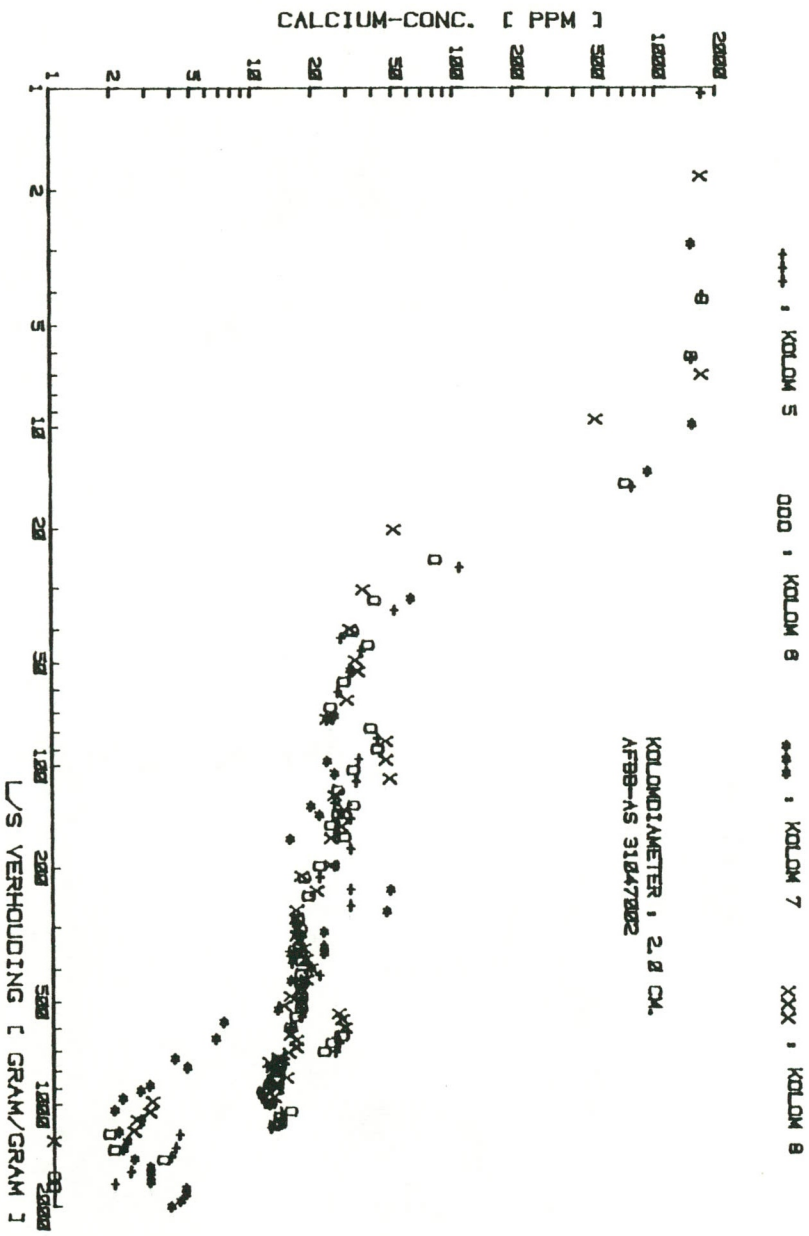


Fig. 3.6 : Uitloogkarakteristieken Kalium voor 5 cm. kolommen

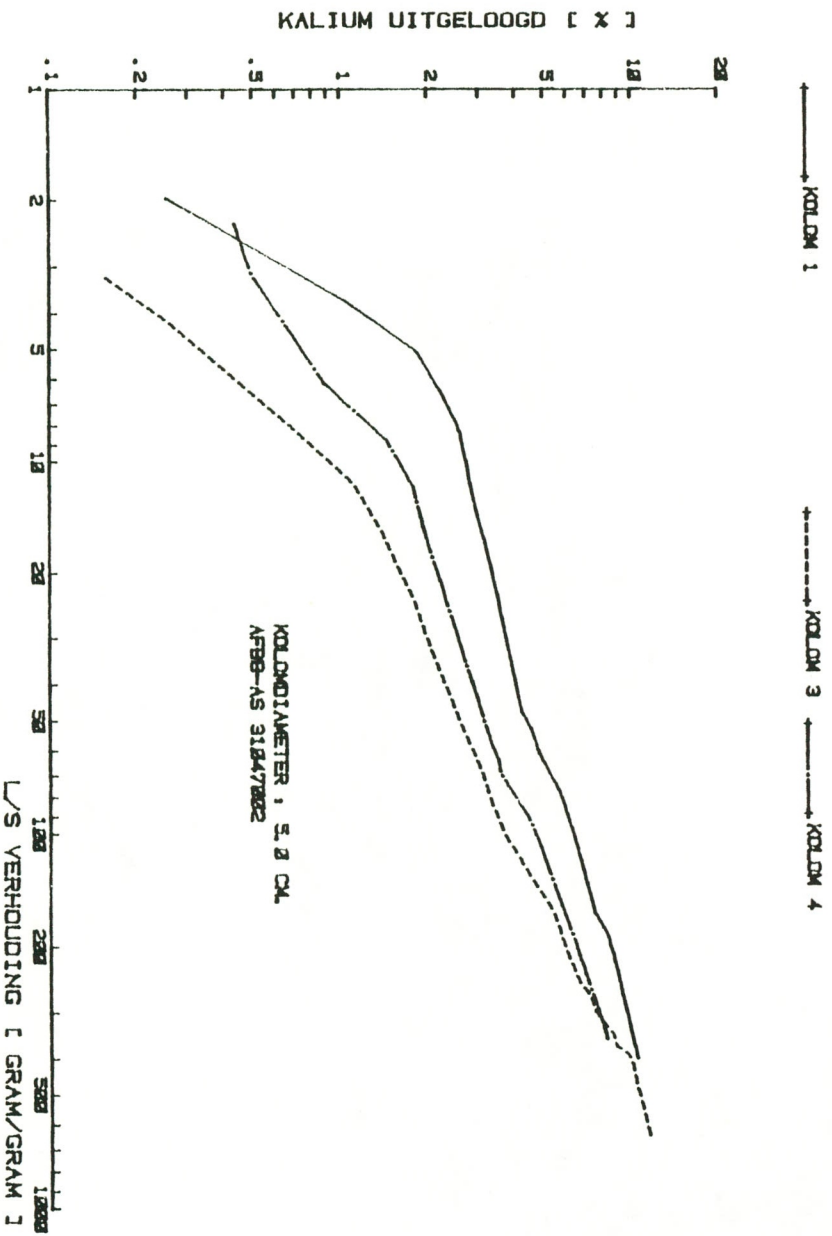
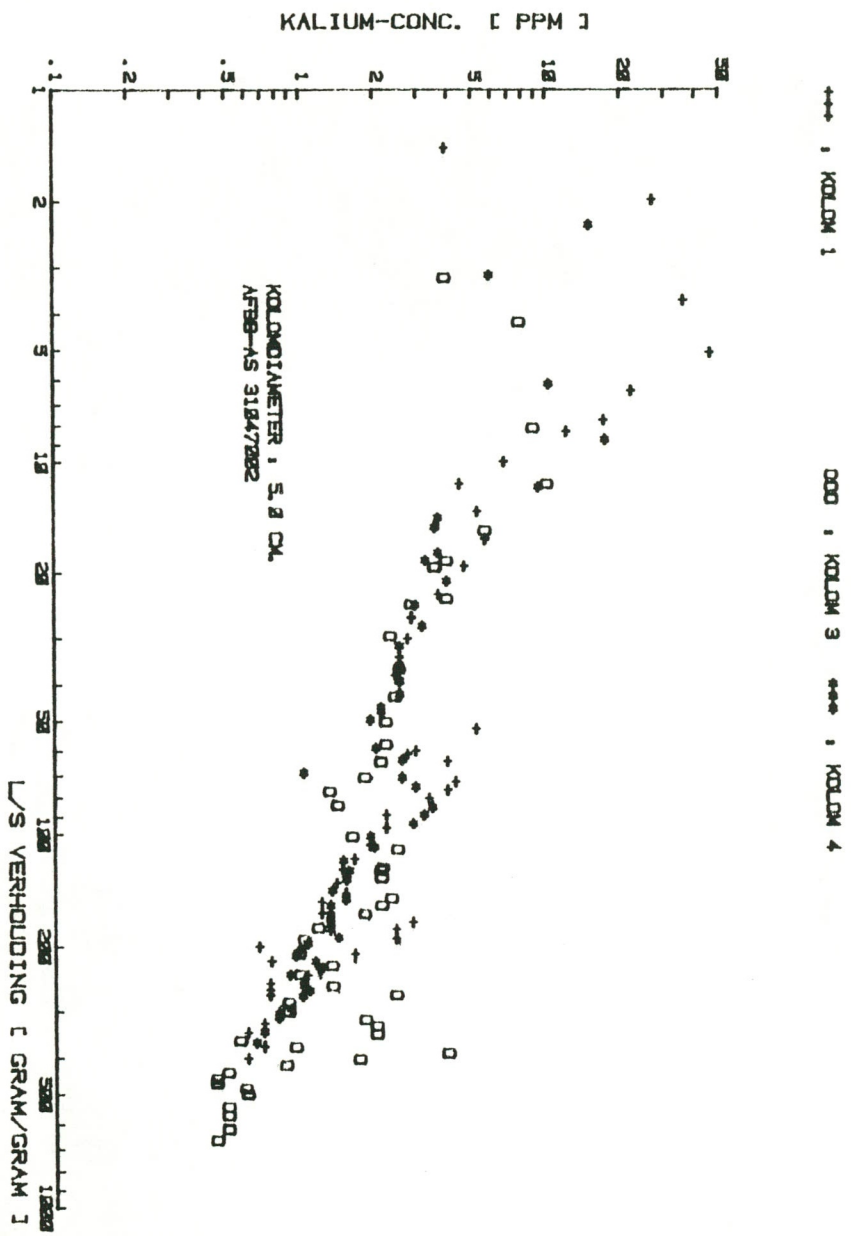


Fig. 3.7 : Uitloogkarakteristieken Kalium voor 2 cm. kolommen

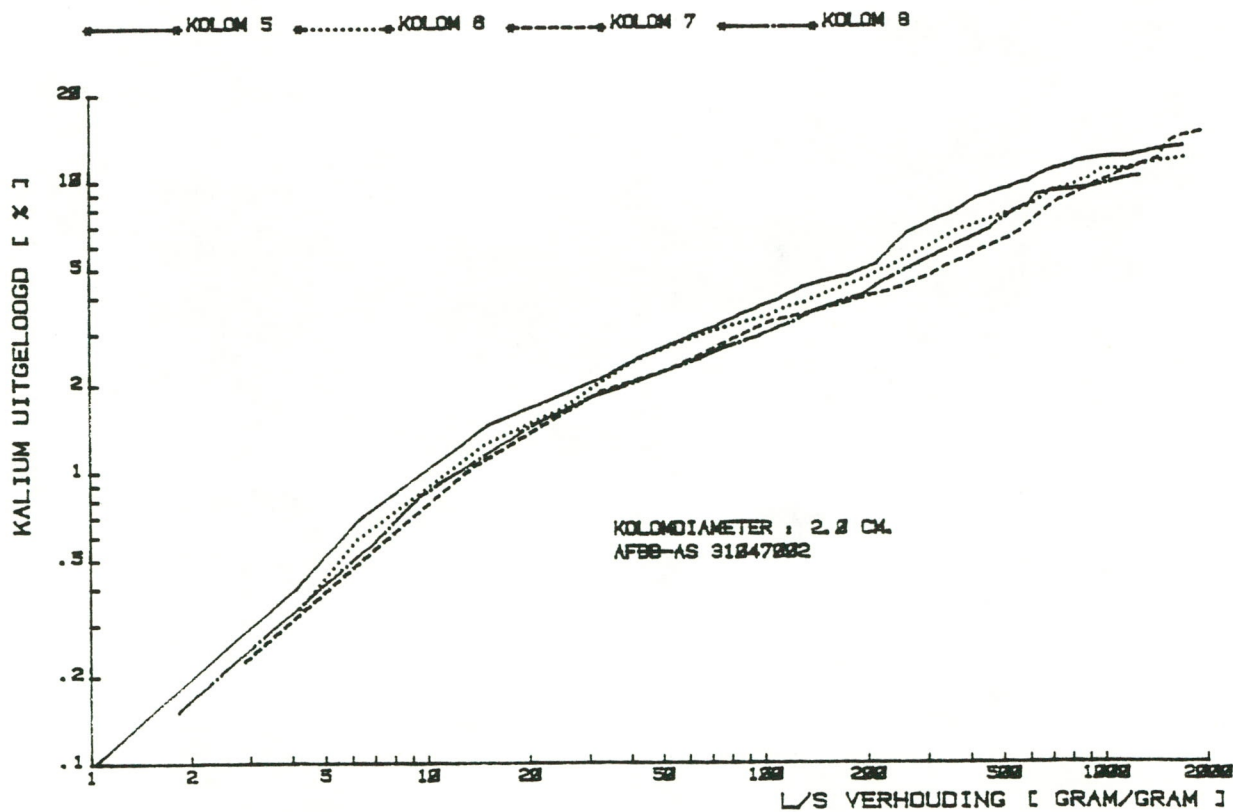
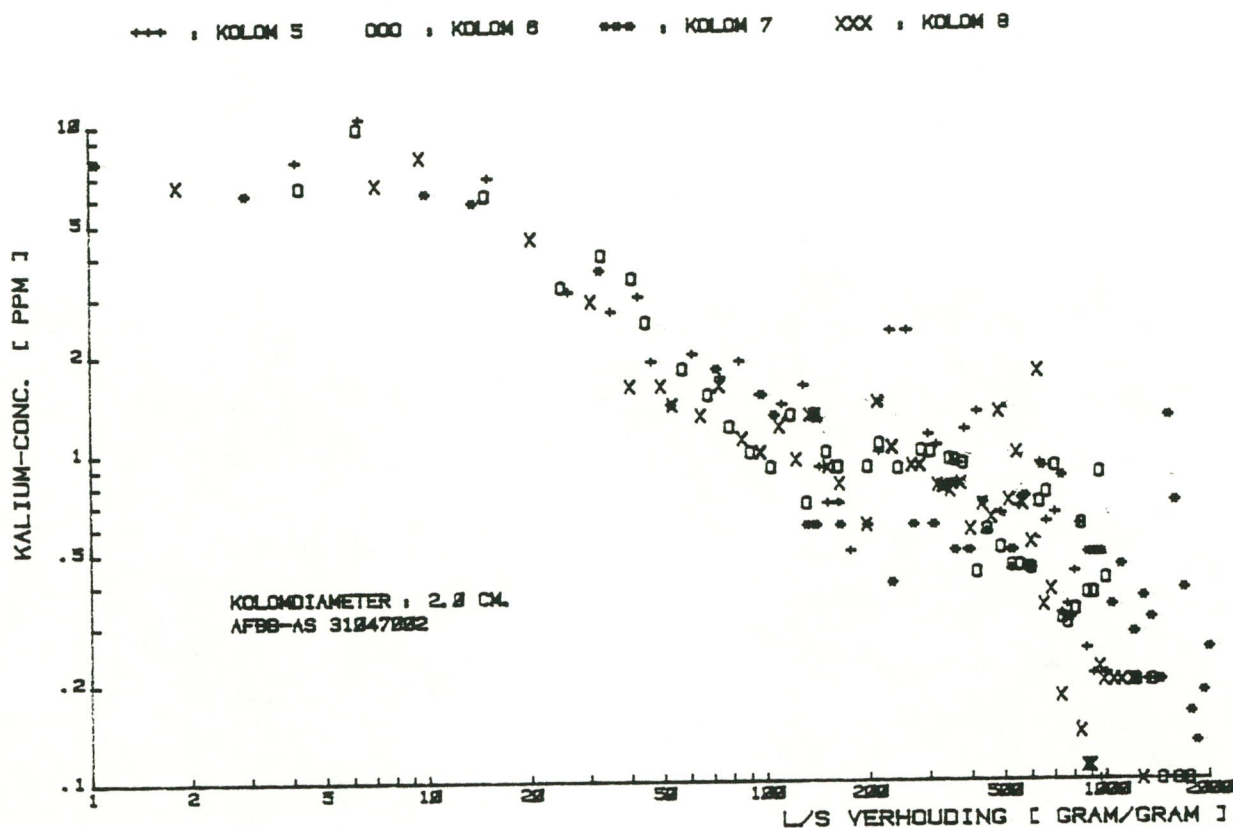


Fig. 3.8 : Uitloogkarakteristieken Arseen voor 5 cm. kolommen

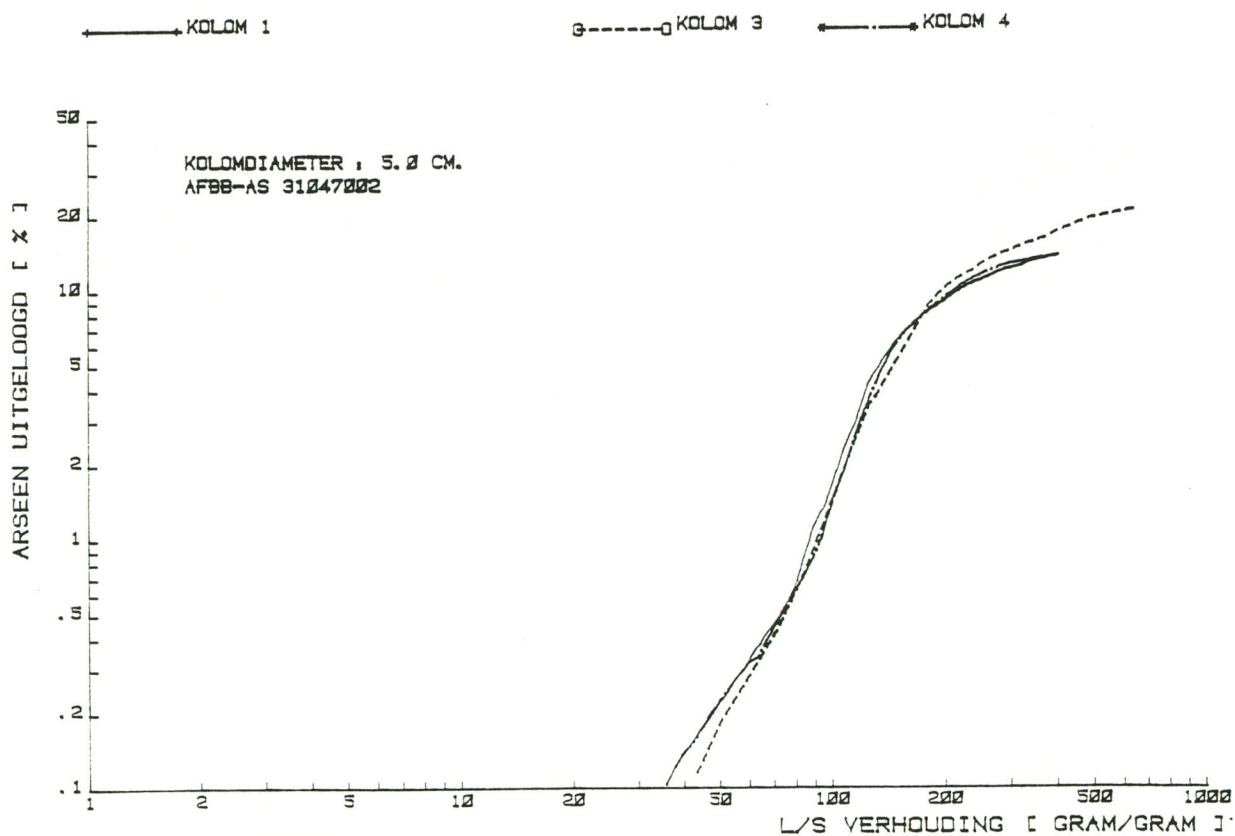
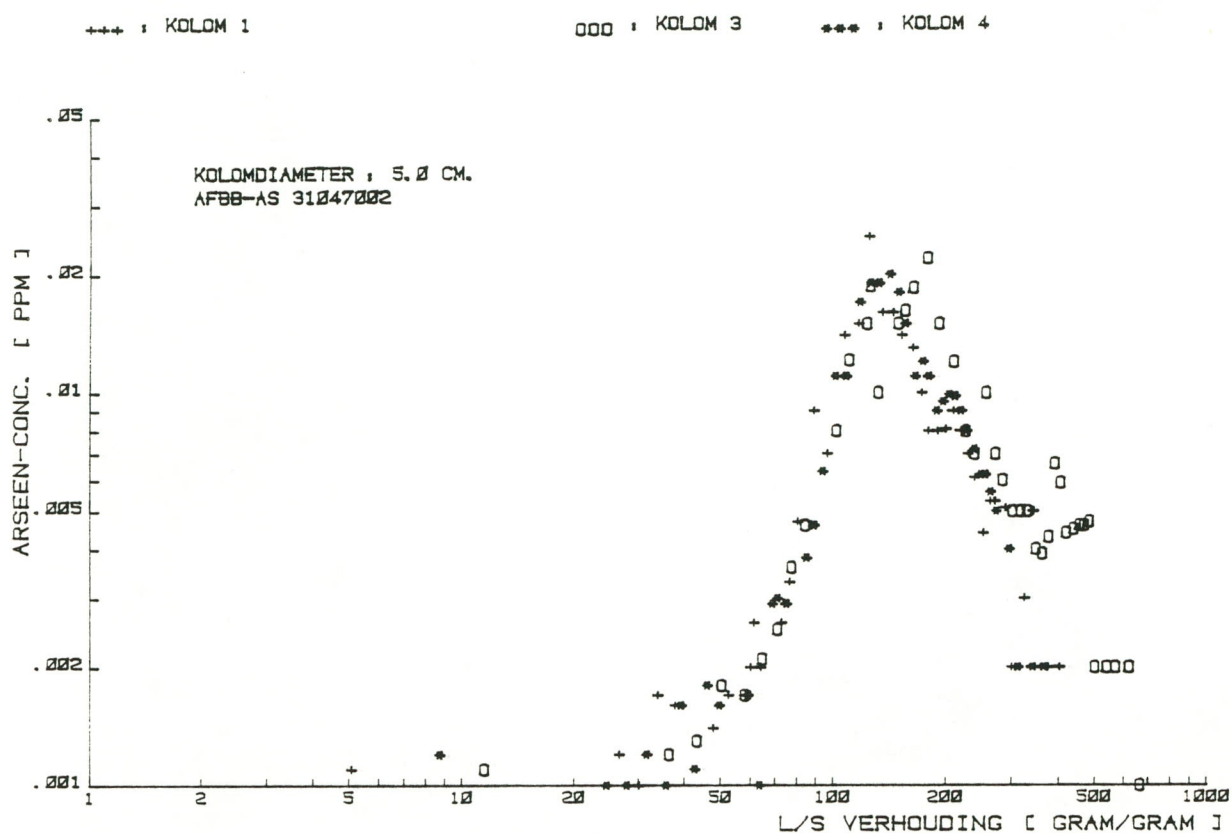


Fig. 3.9 : Uitloogkarakteristieken Arseen voor 2 cm. kolommen

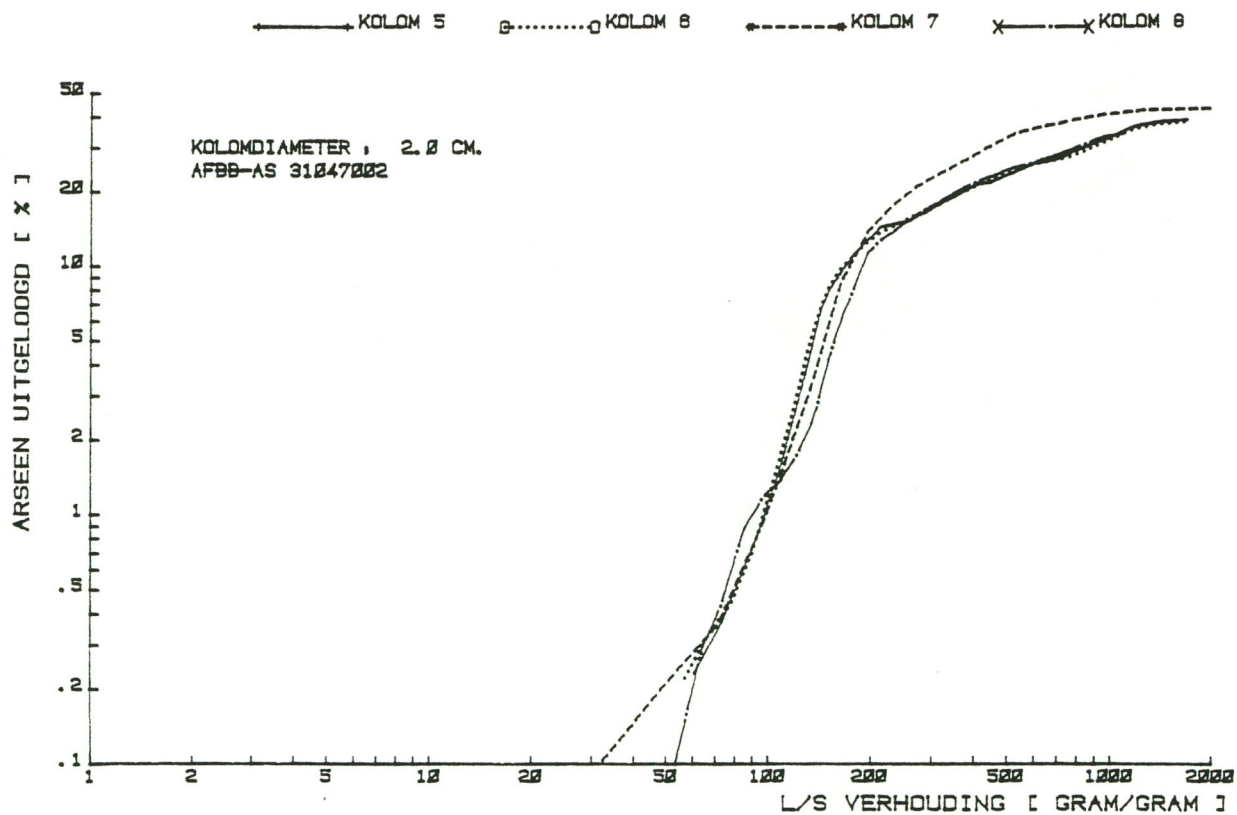
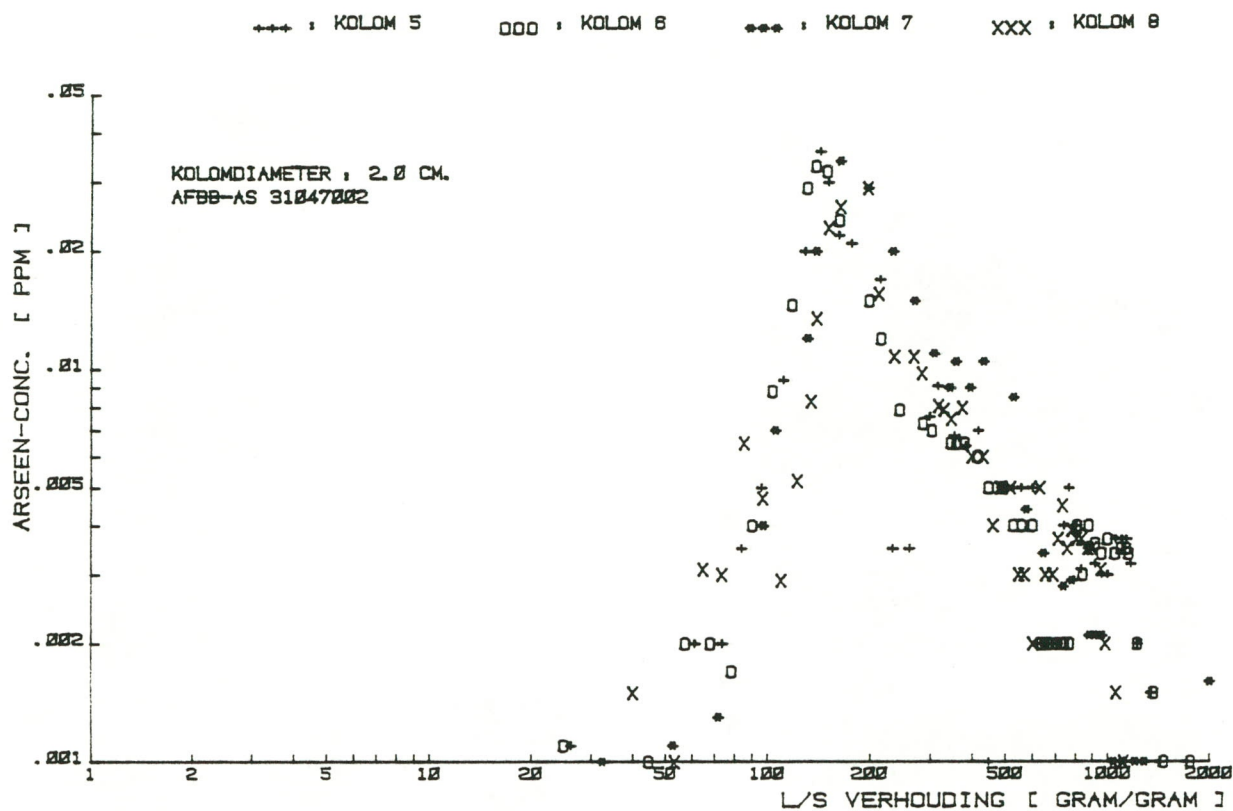


Fig. 3.10 : Uitloogkarakteristieken Chroom voor 5 cm. kolommen

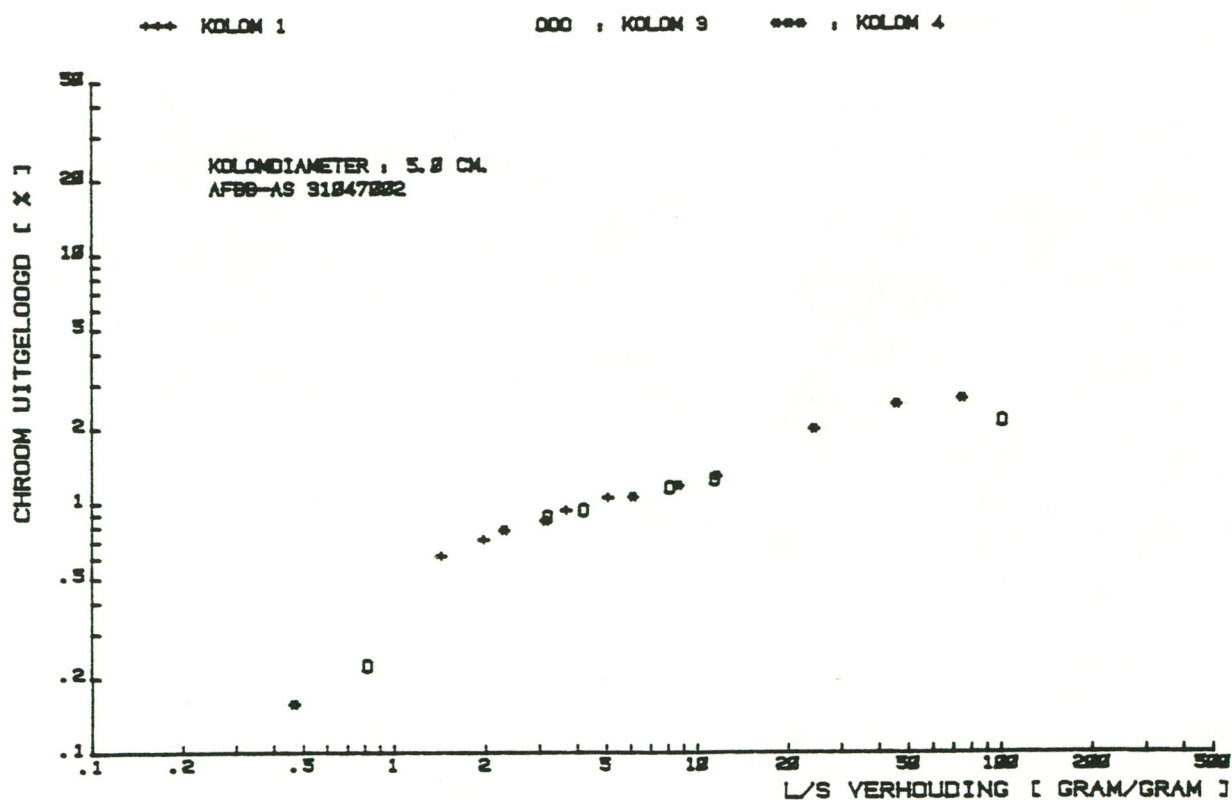
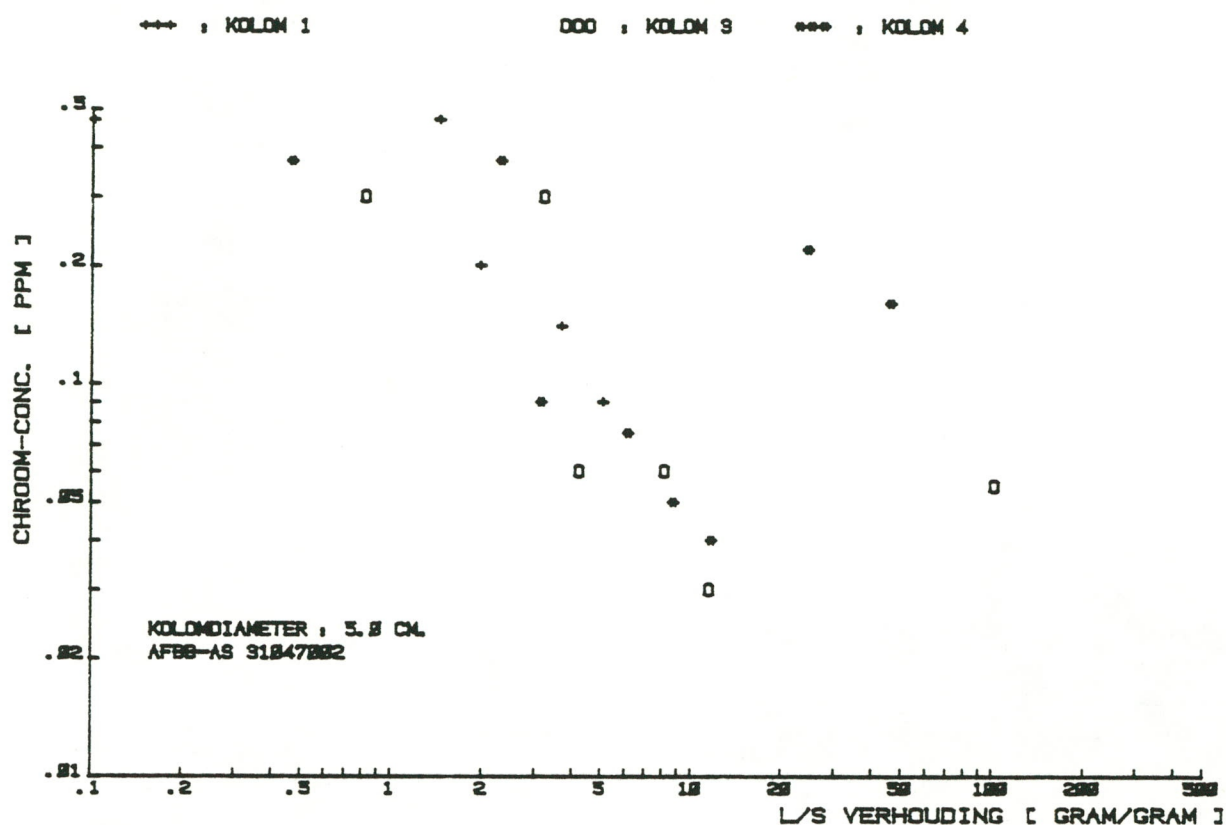


Fig. 3.11 : Uitloogkarakteristieken Chroom voor 2 cm. kolommen

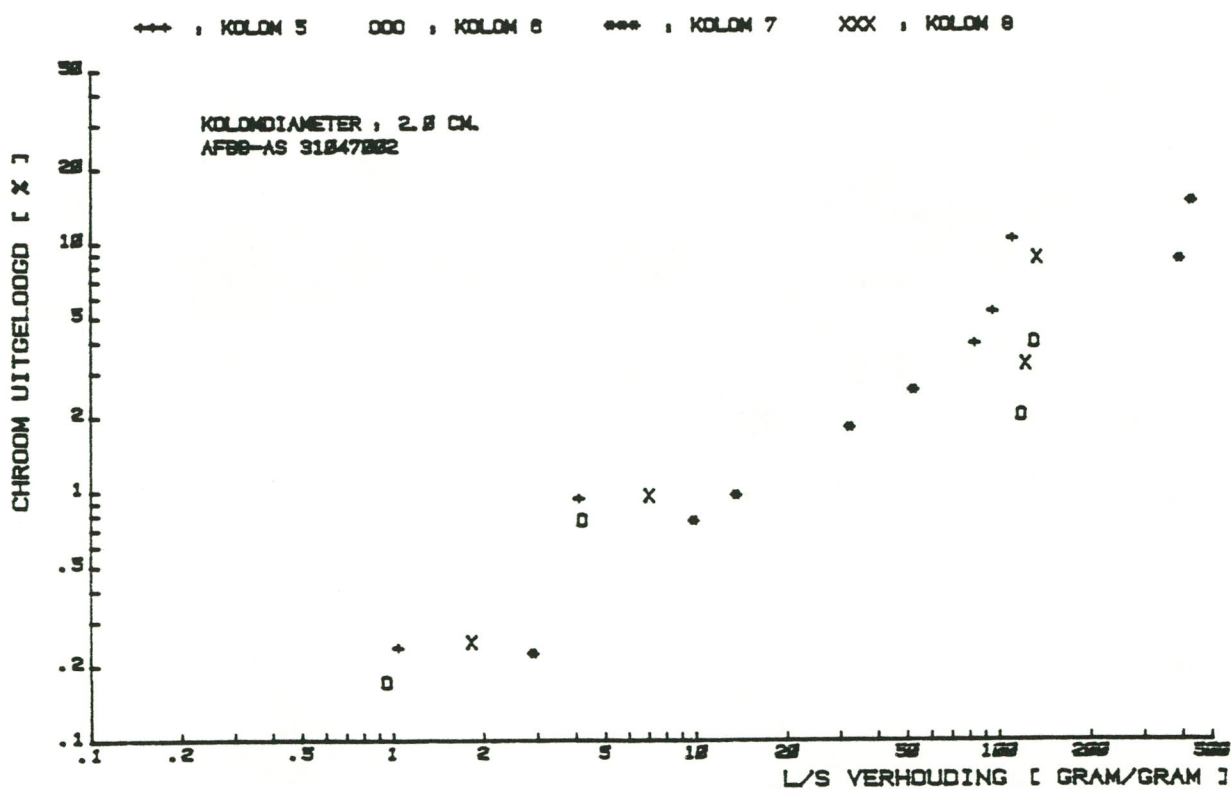
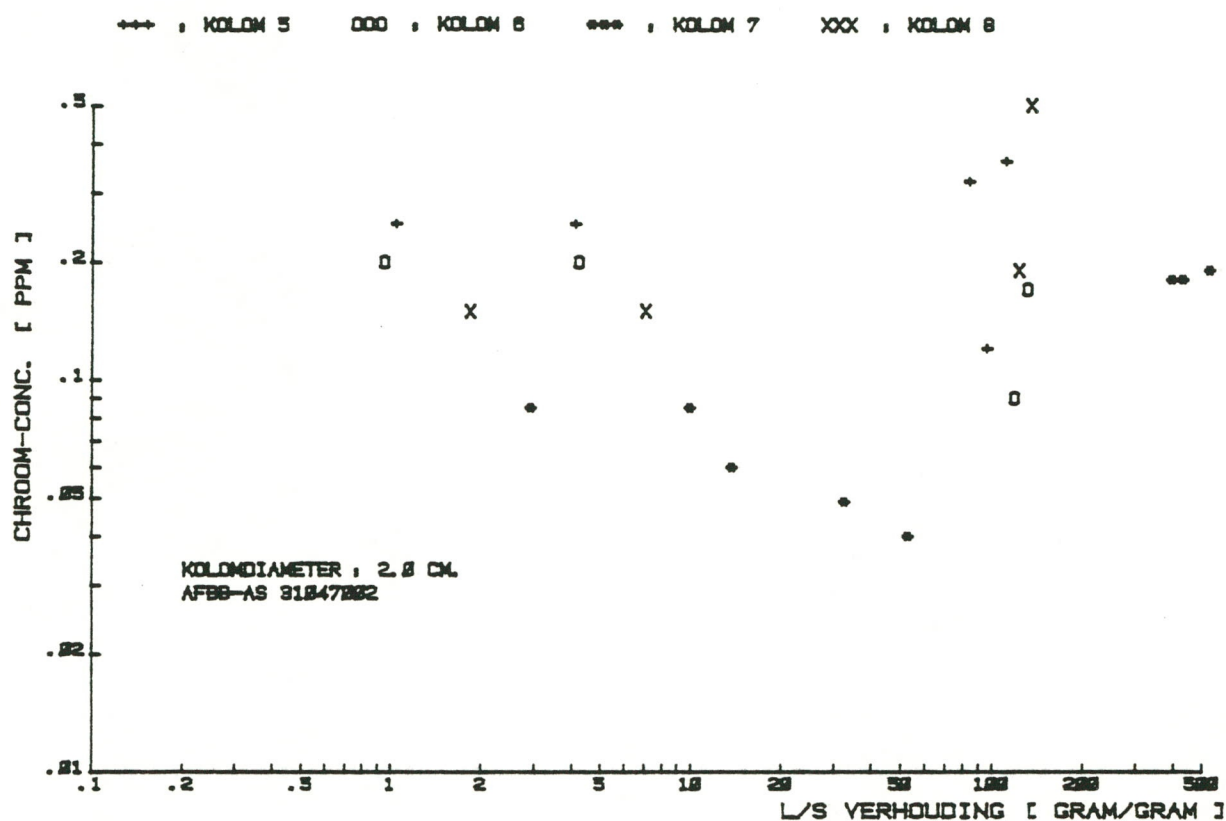


Fig. 3.12 : Uitloogkarakteristieken Koper voor 5 cm. kolommen

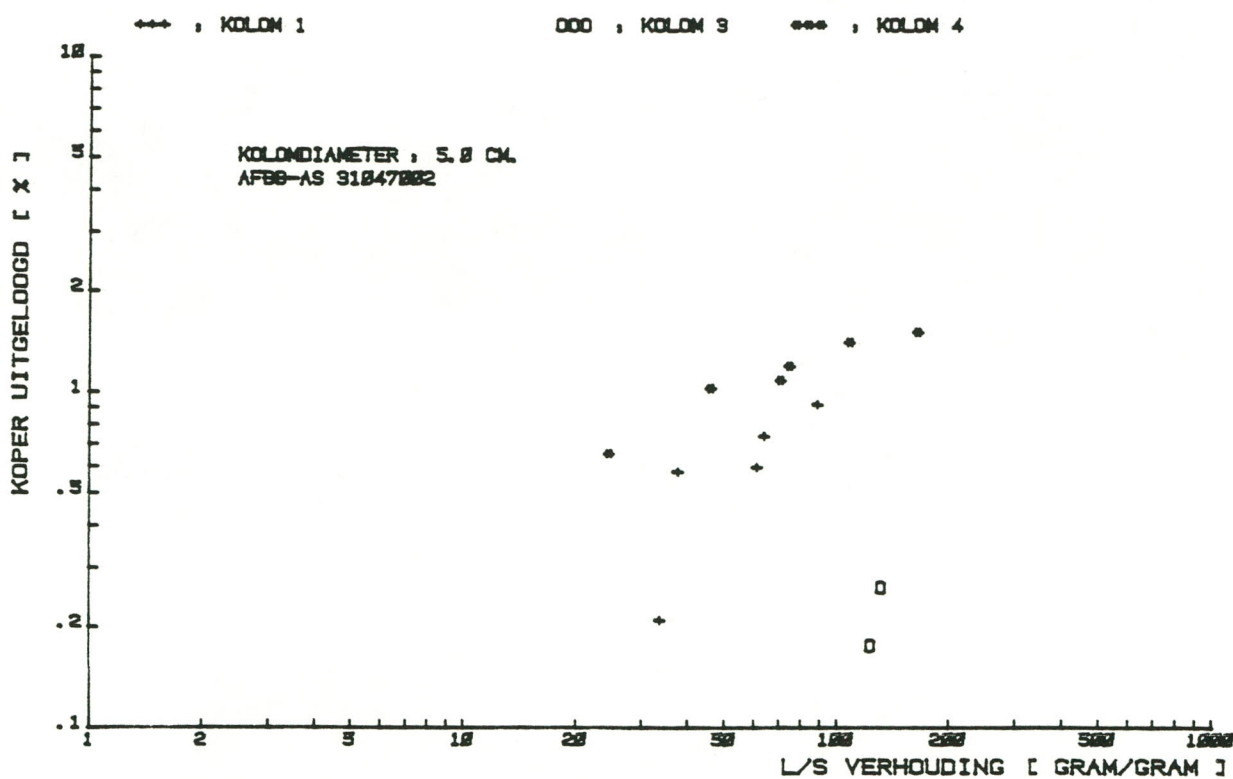
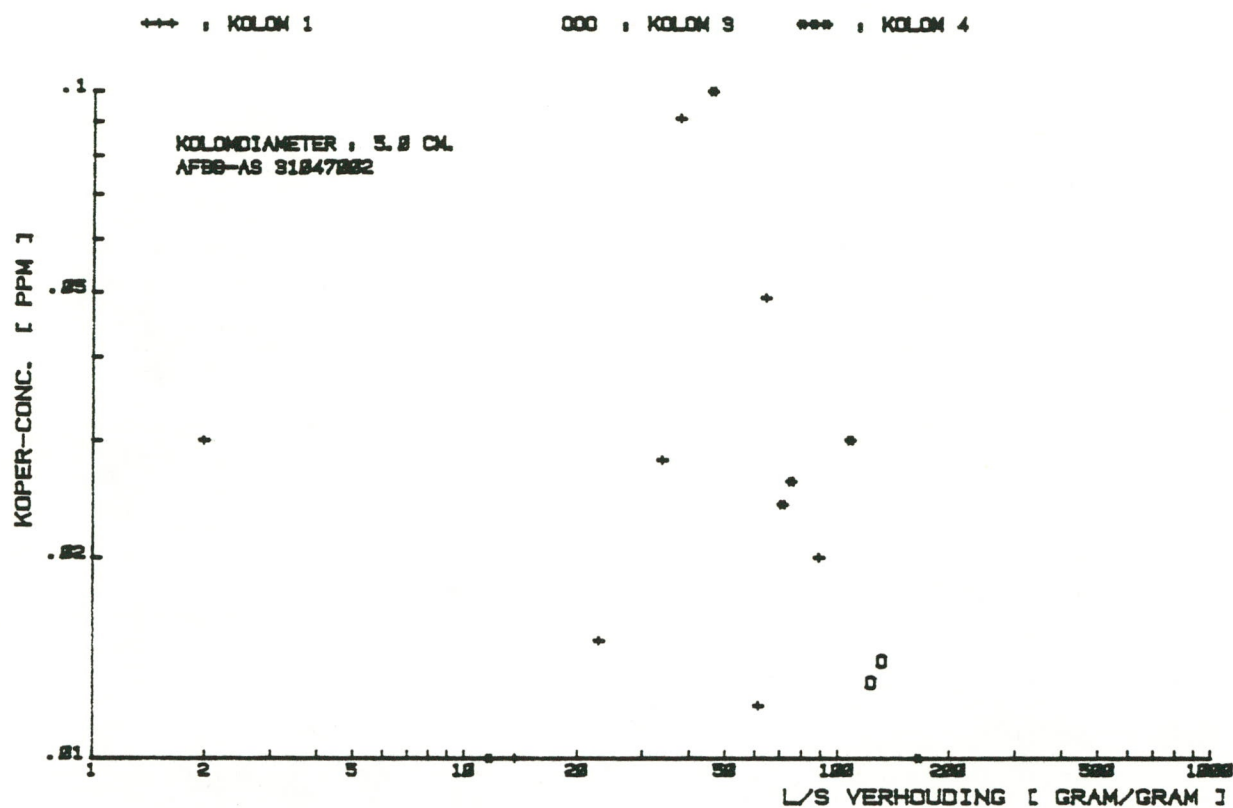


Fig. 3.13 : Uitloogkarakteristieken Koper voor 2 cm. kolommen

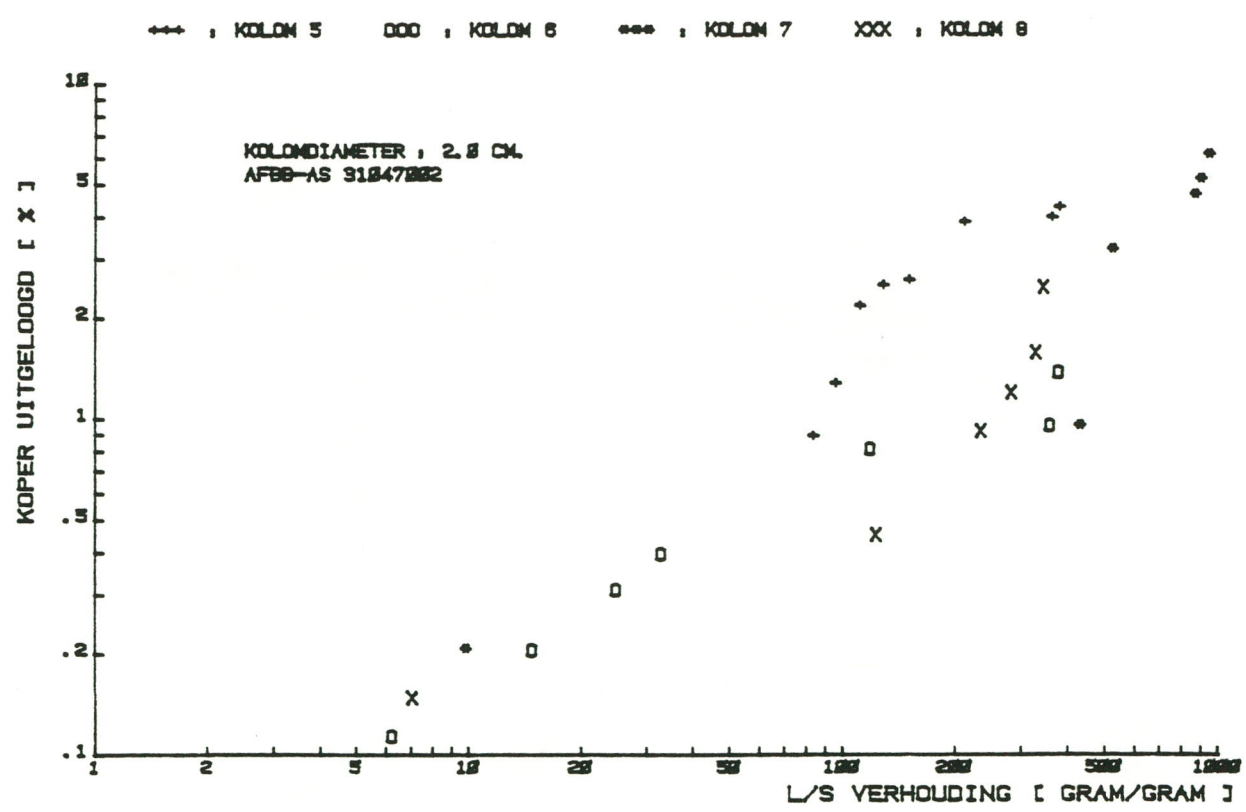
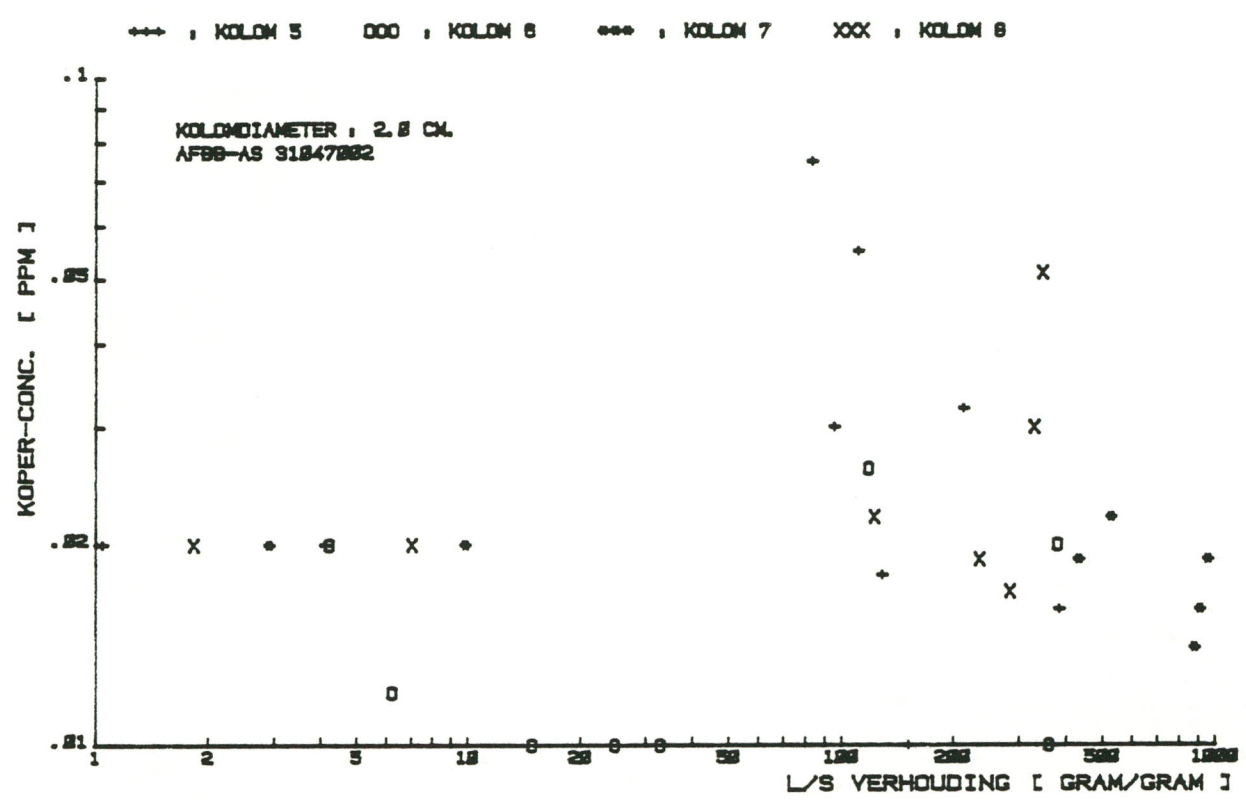


Fig. 3.14 : Uitloogkarakteristieken Lood voor 5 cm. kolommen

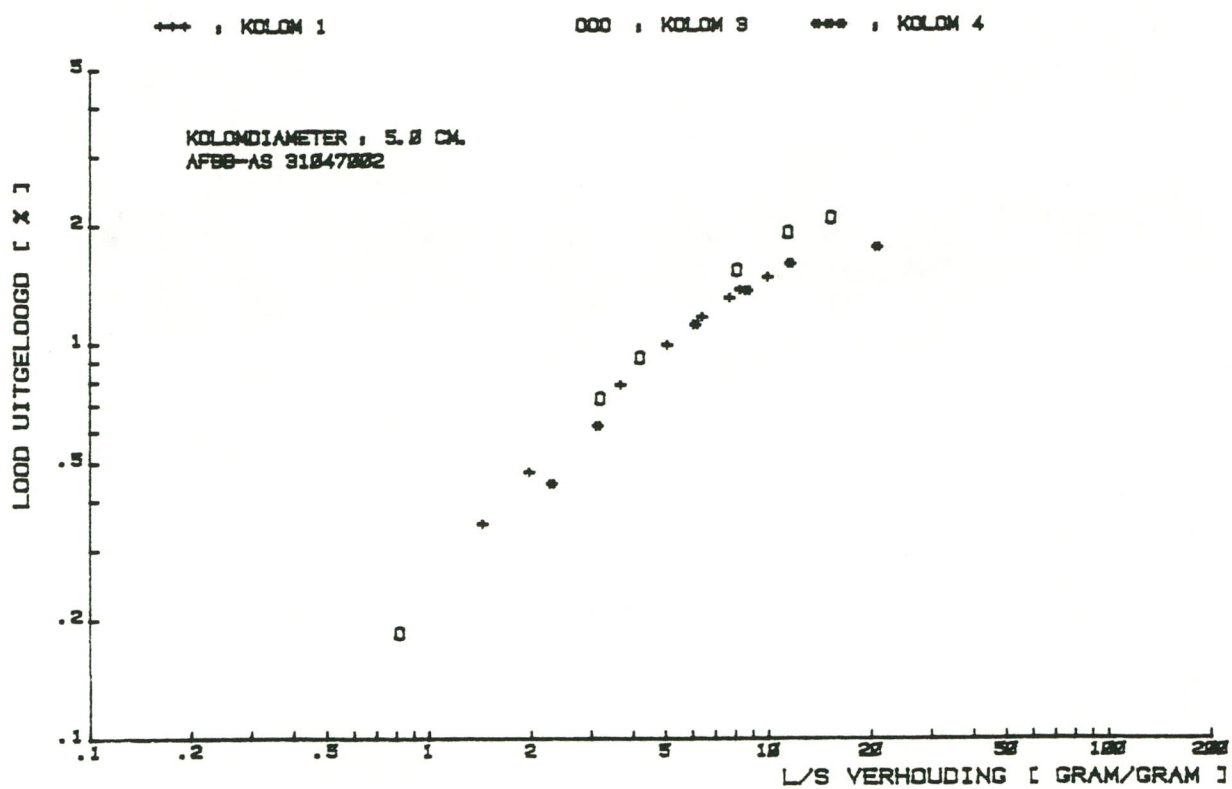
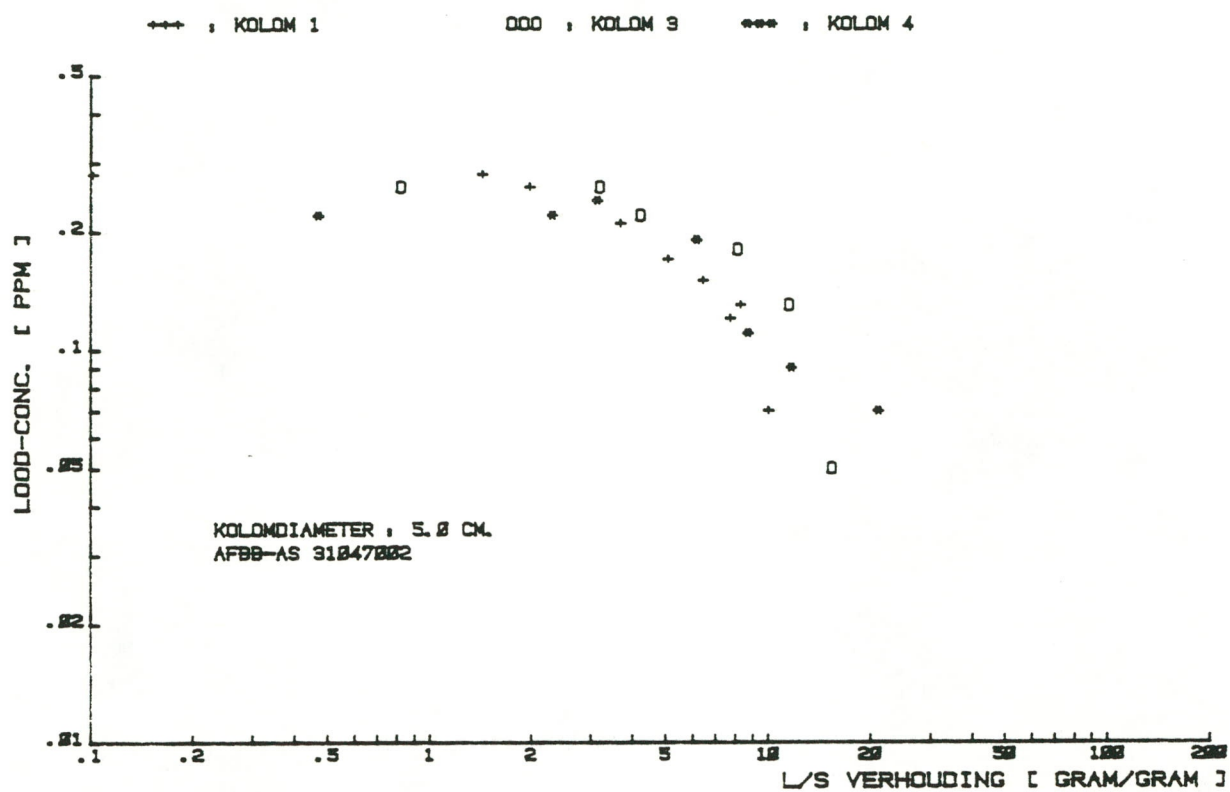


Fig. 3.15 : Uitloogkarakteristieken Lood voor 2 cm. kolommen

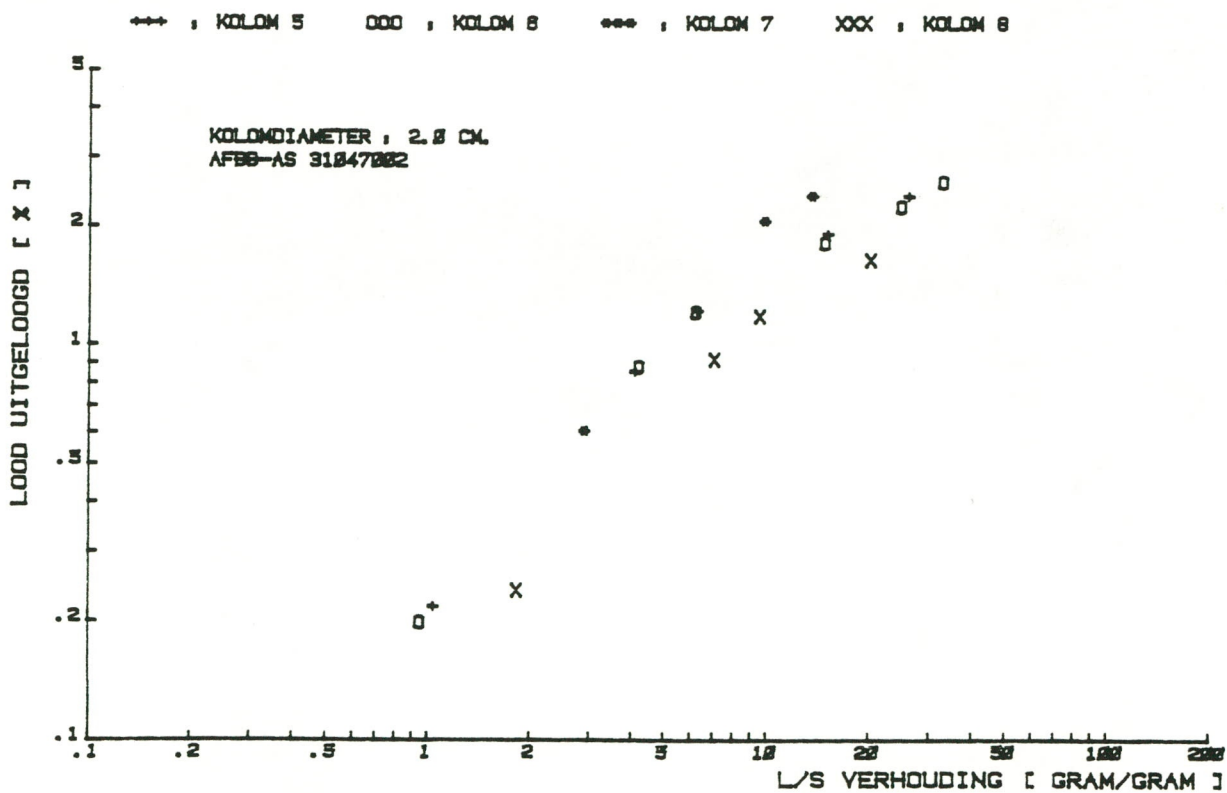
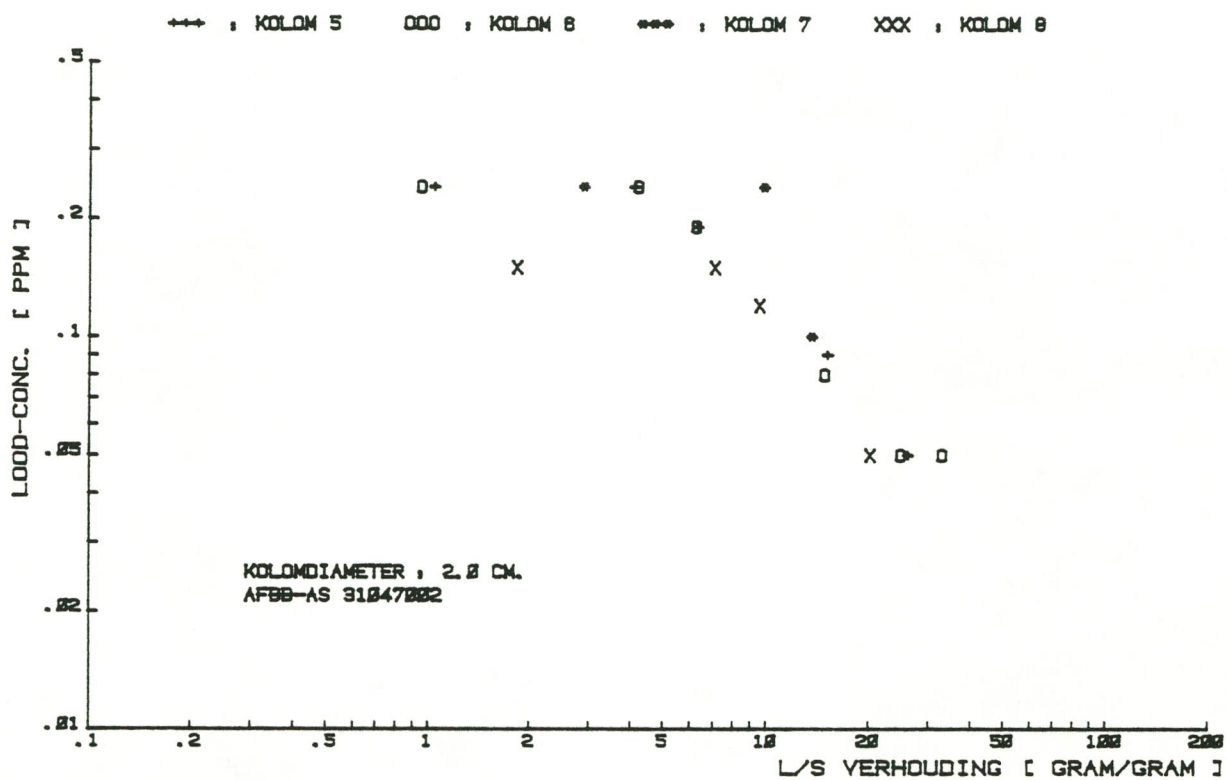


Fig. 3.16 : Uitloogkarakteristieken Mangaan voor 5 cm. kolommen

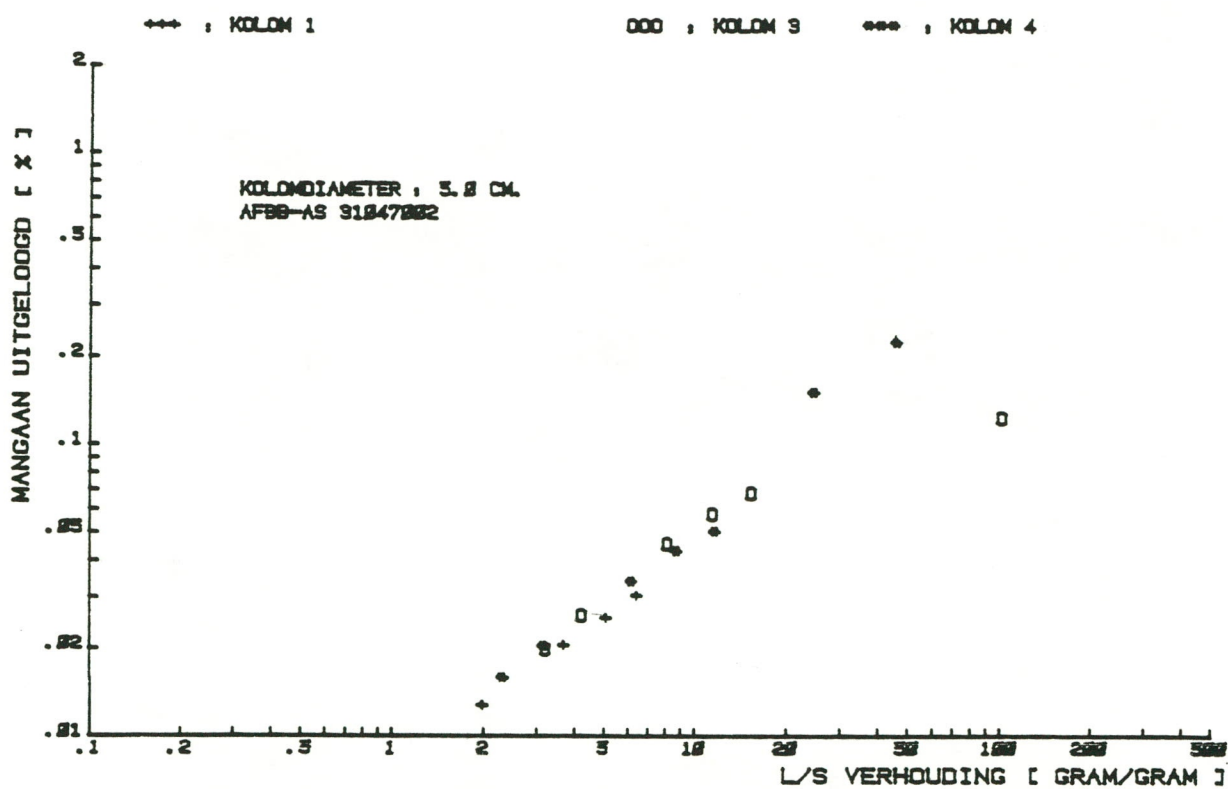
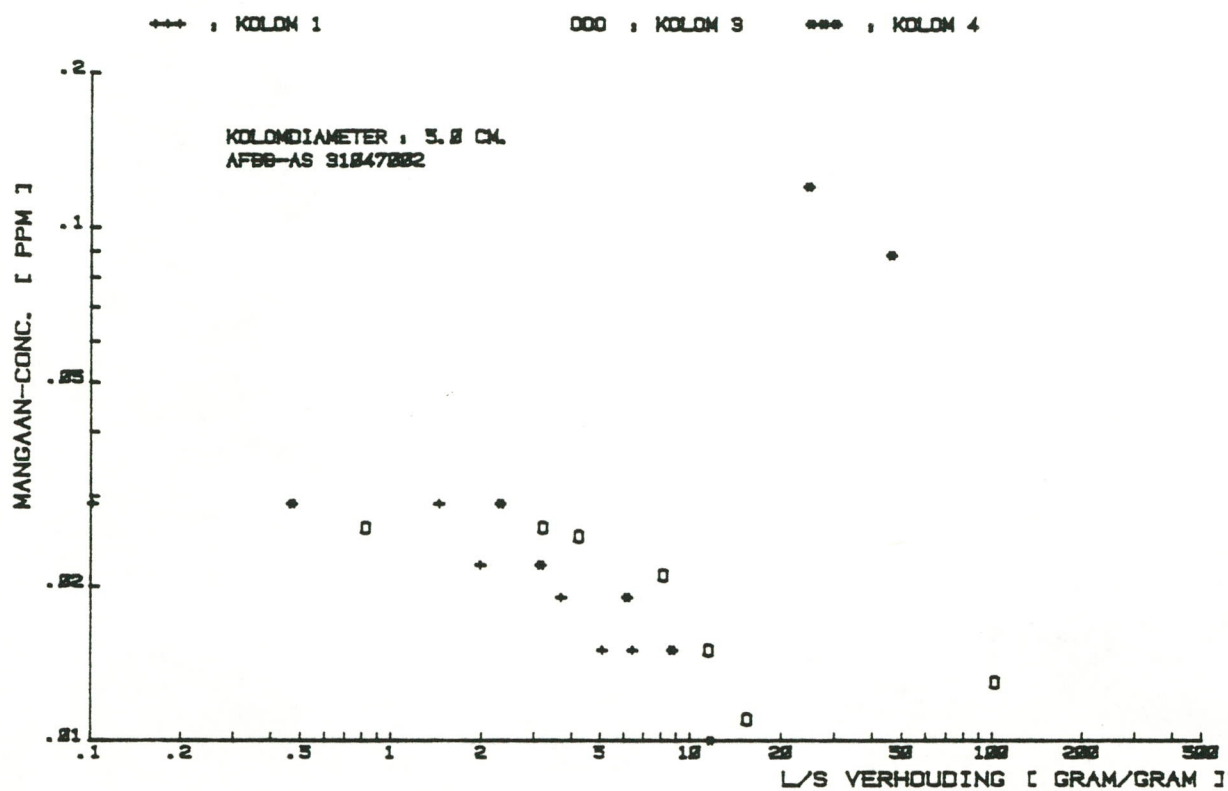


Fig. 3.17 : Uitloogkarakteristieken Mangaan voor 2 cm. kolommen

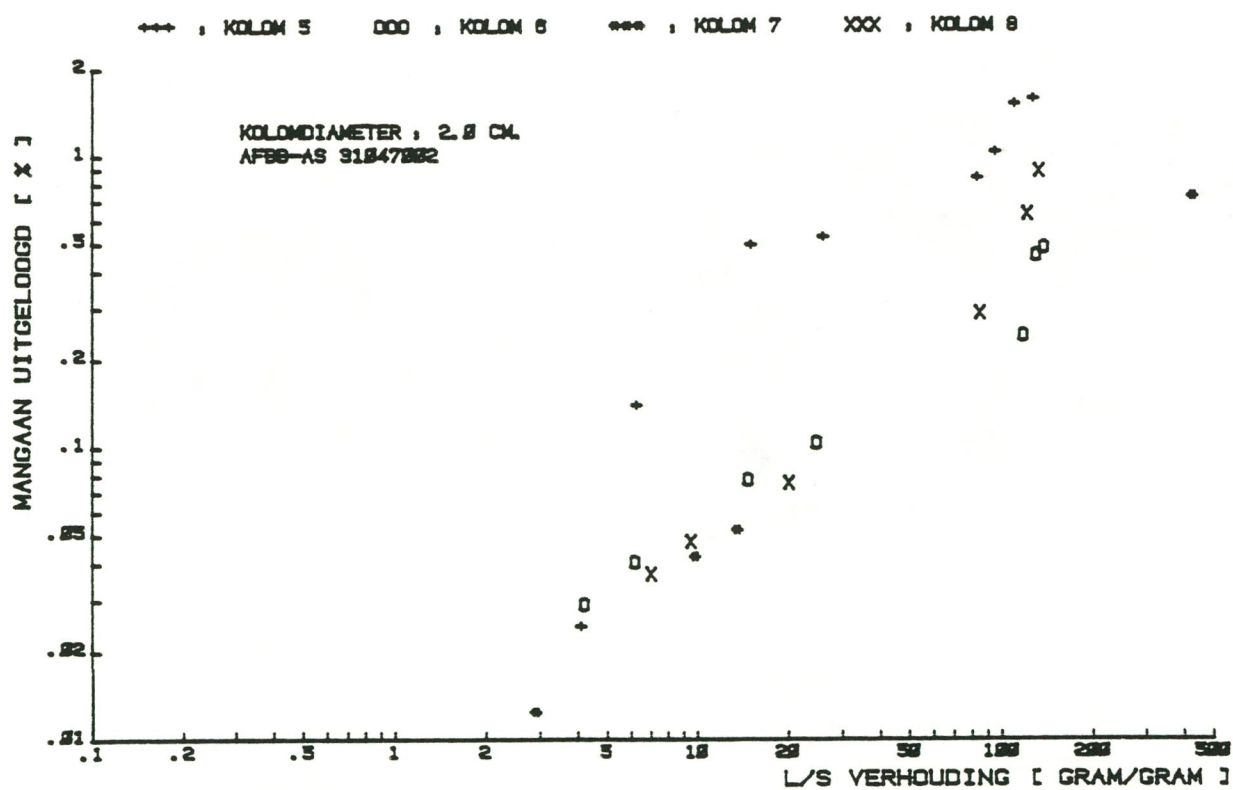
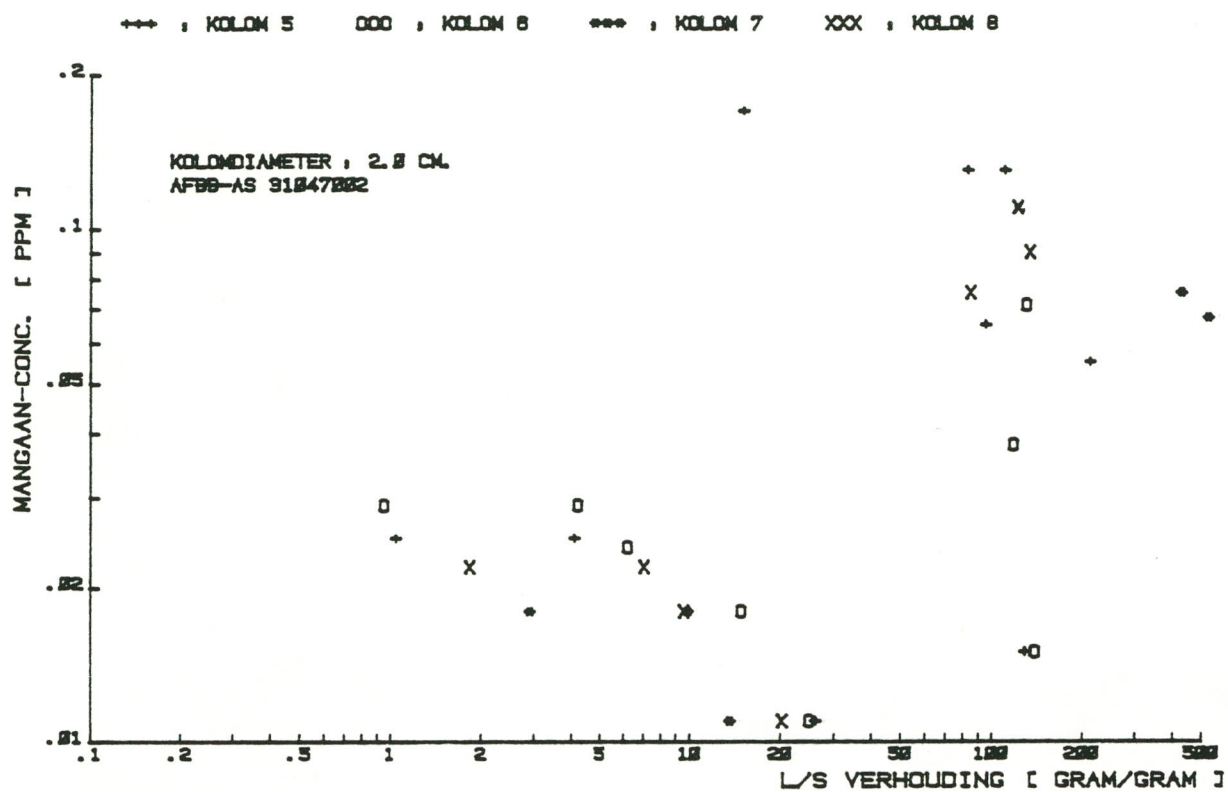


Fig. 3.18 : Uitloogkarakteristieken Molybdeen voor 5 cm. kolommen

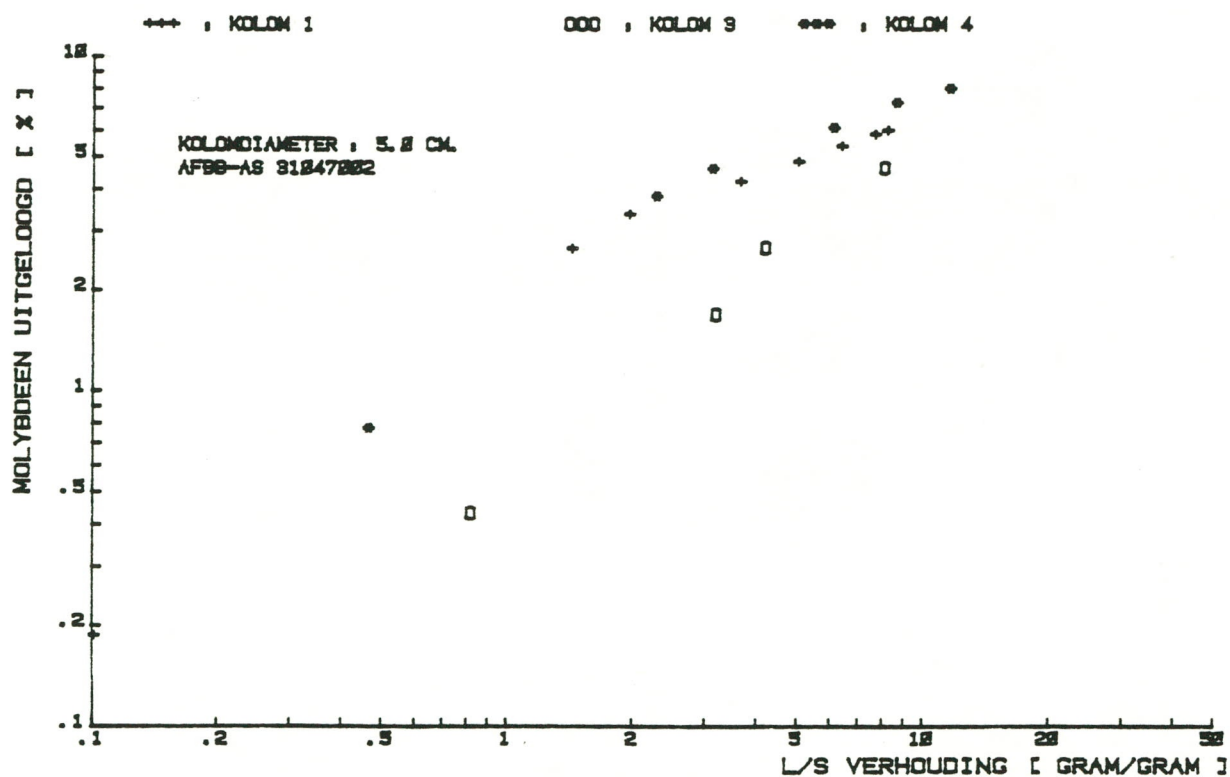
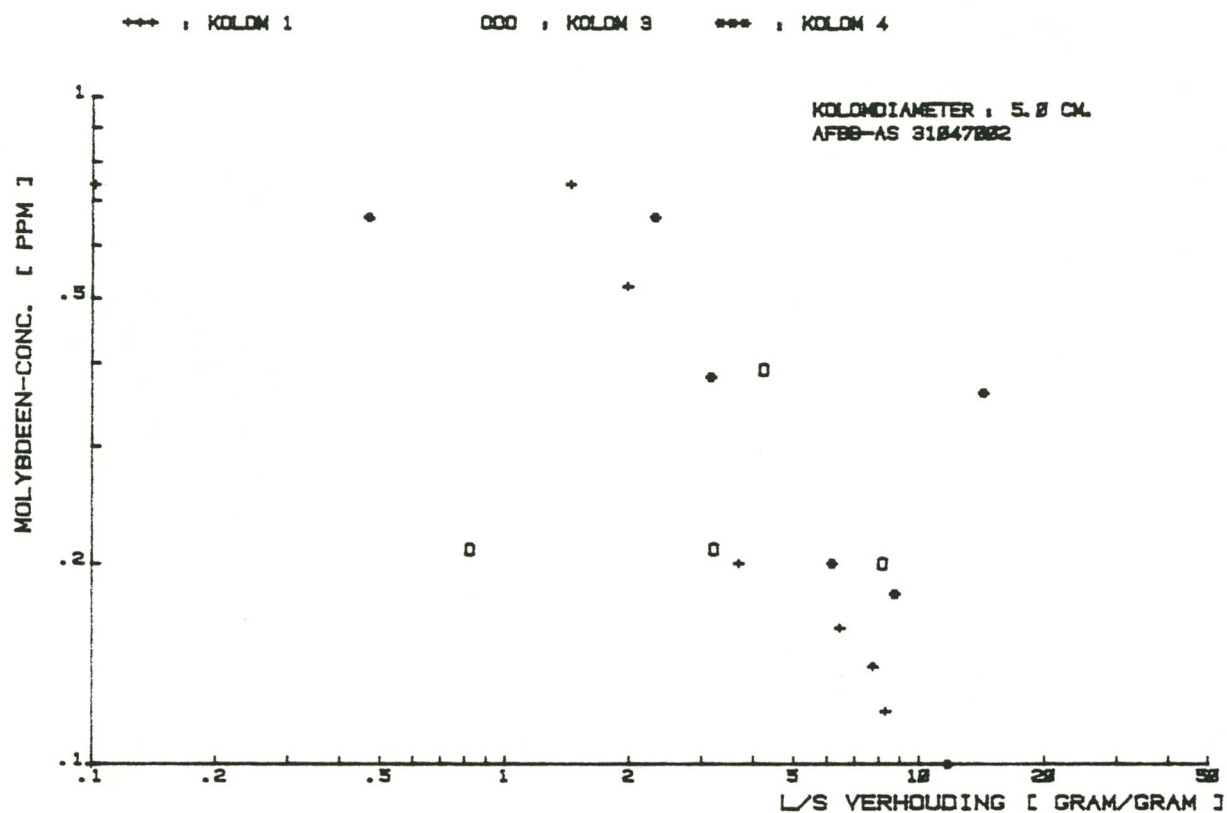


Fig. 3.19 : Uitloogkarakteristieken Molybdeen voor 2 cm. kolommen

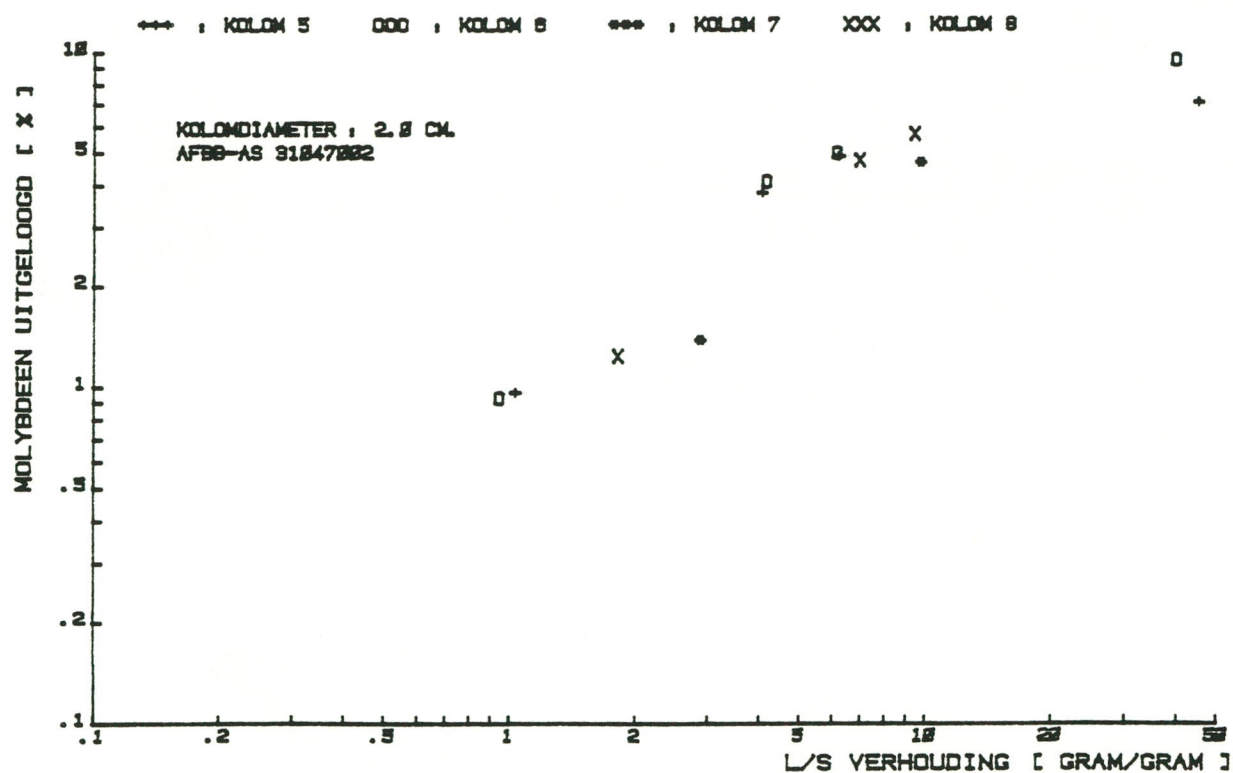
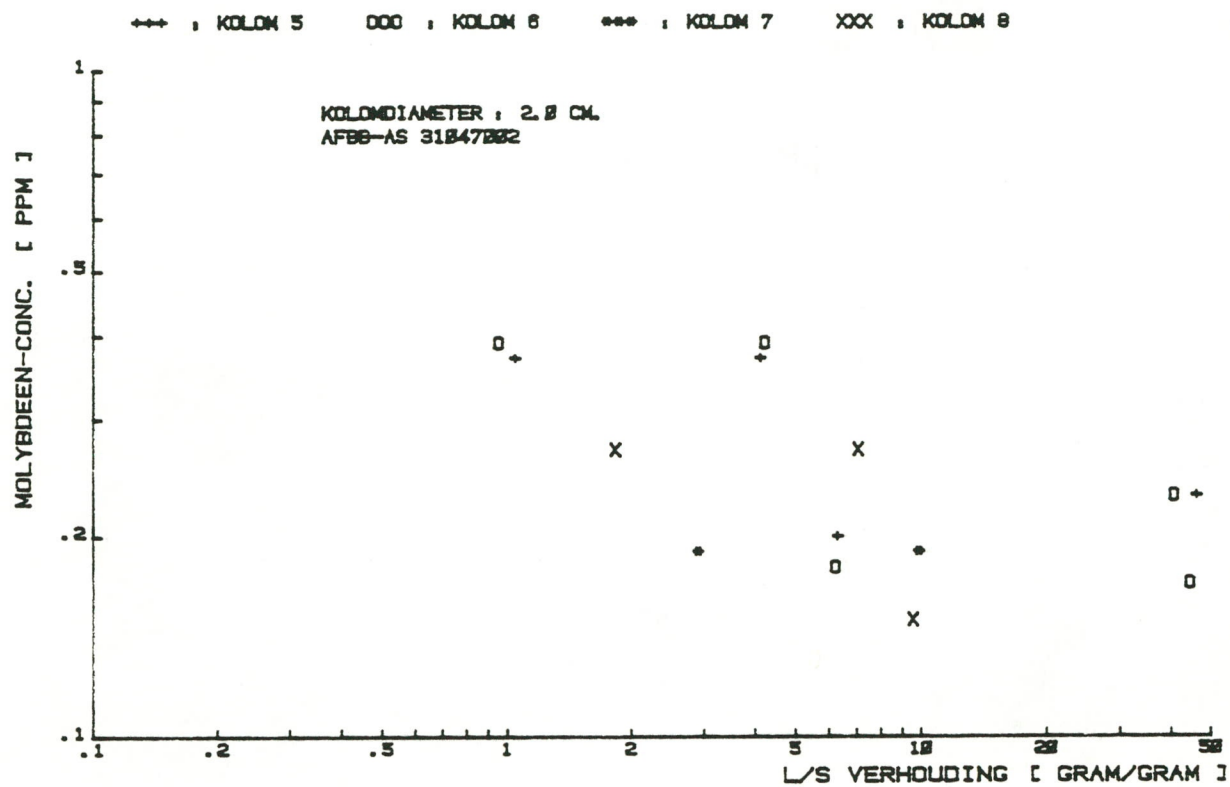


Fig. 3.20 : Uitloogkarakteristieken Vanadium voor 5 cm. kolommen

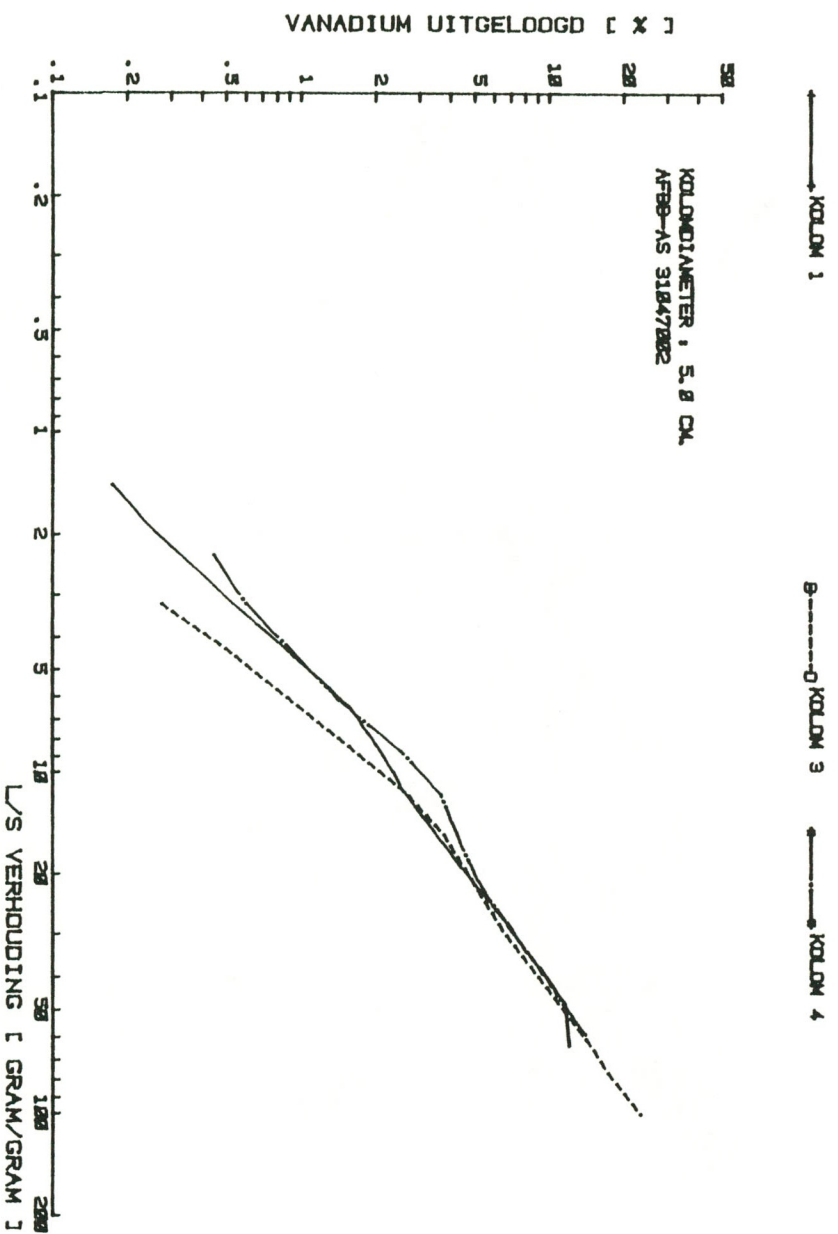
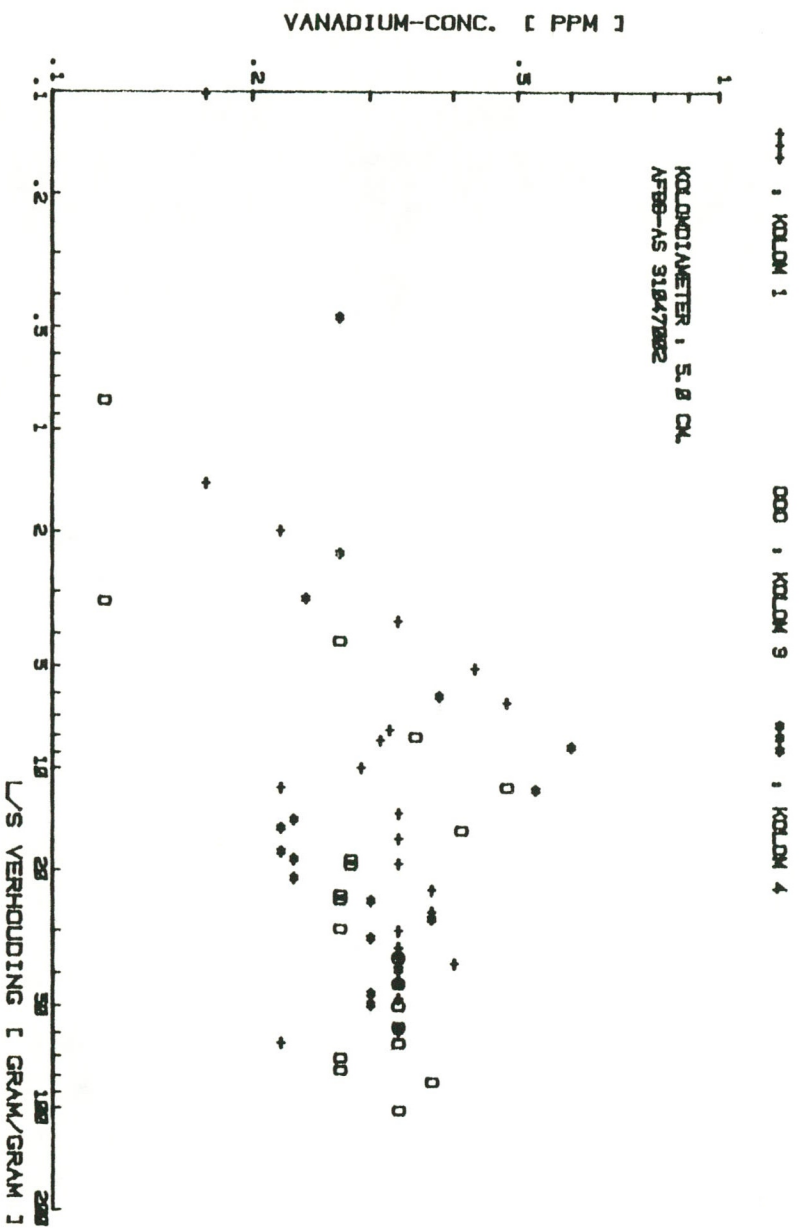


Fig. 3.21 : Uitloogkarakteristieken Vanadium voor 2 cm. kolommen

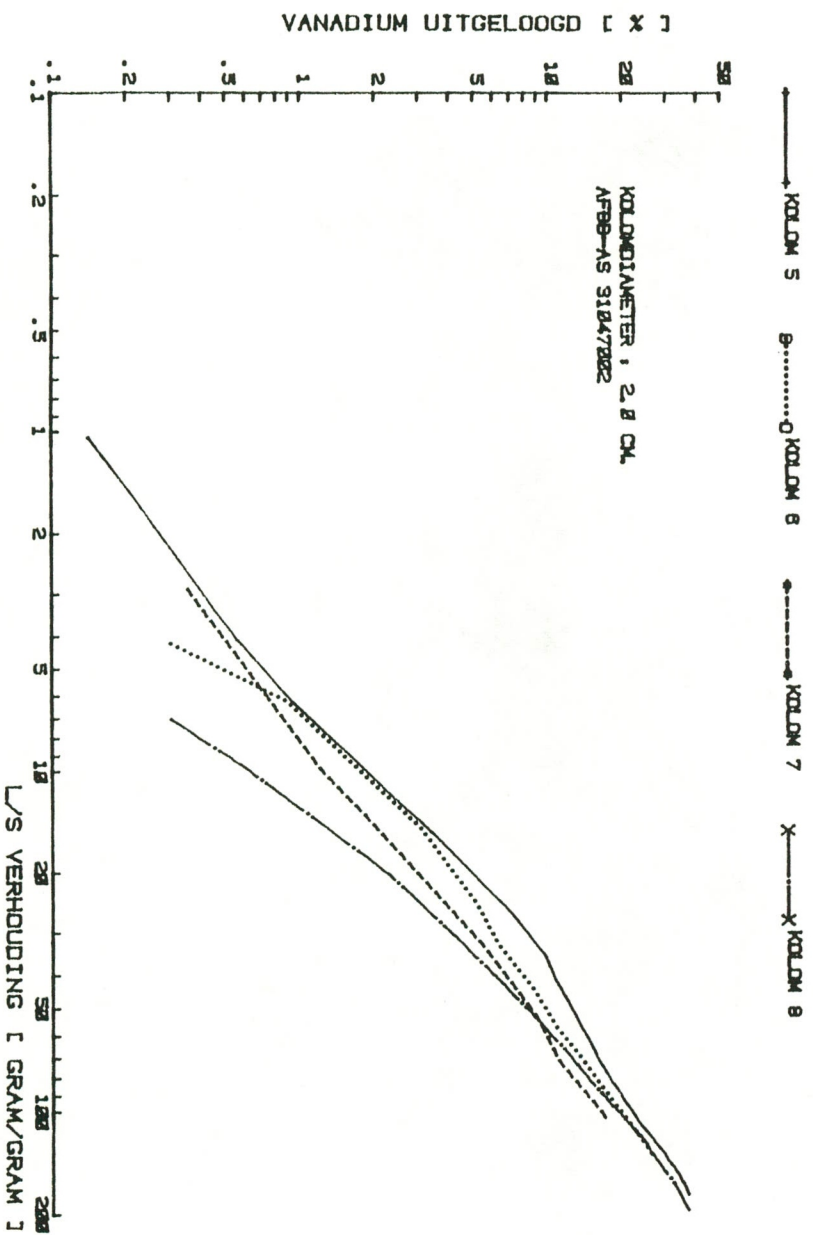
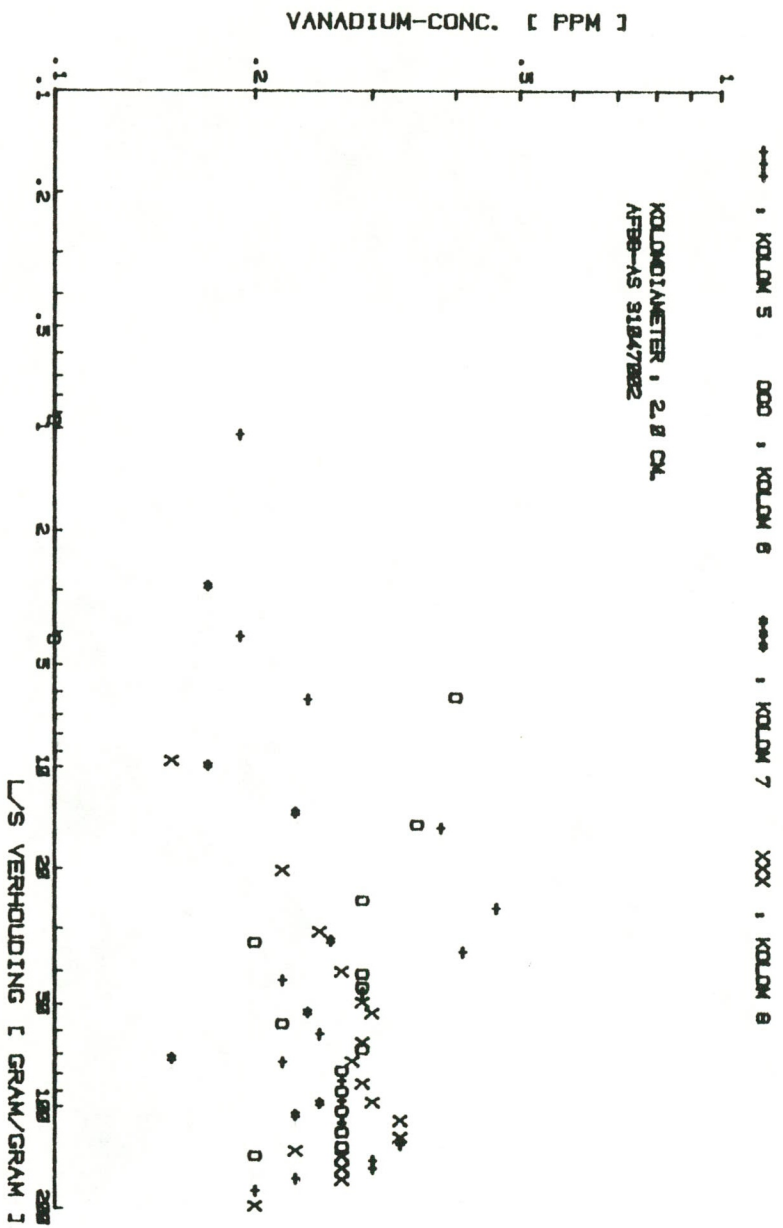


Fig. 3.22 : Uitloogkarakteristieken Zink voor 5 cm. en 2 cm. kolommen

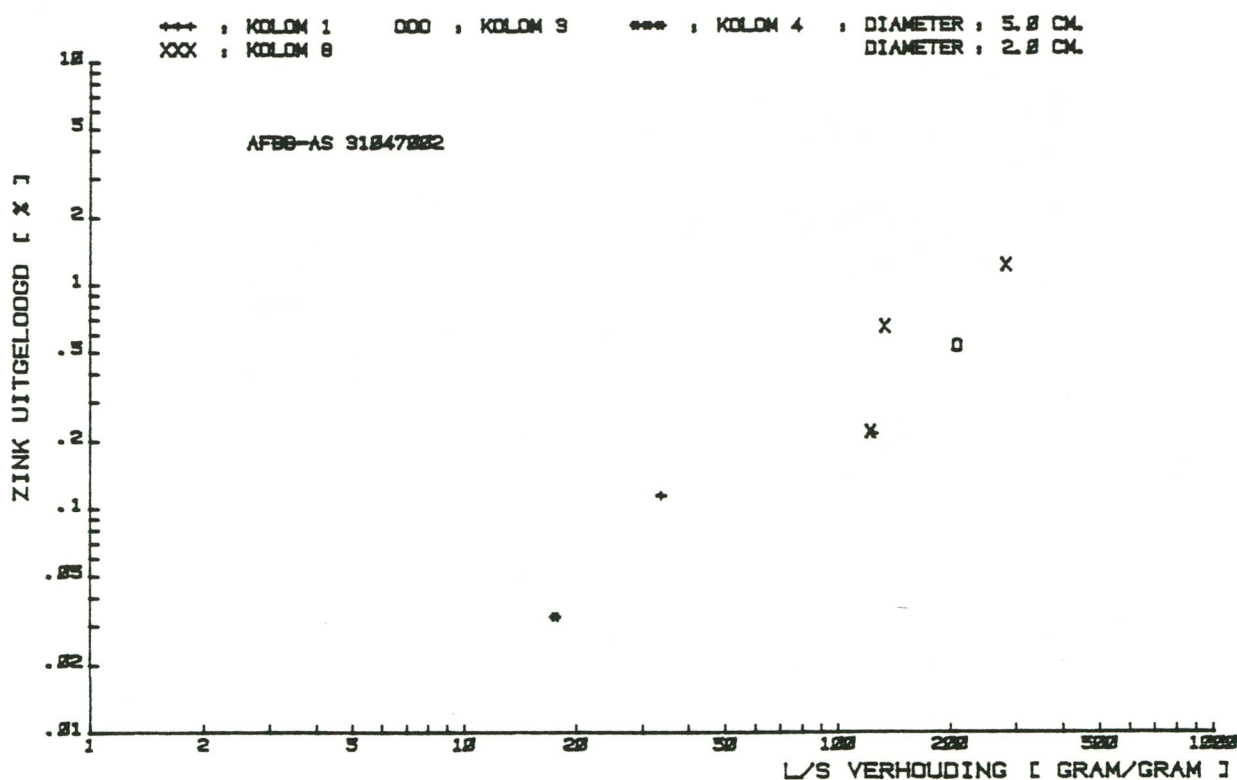
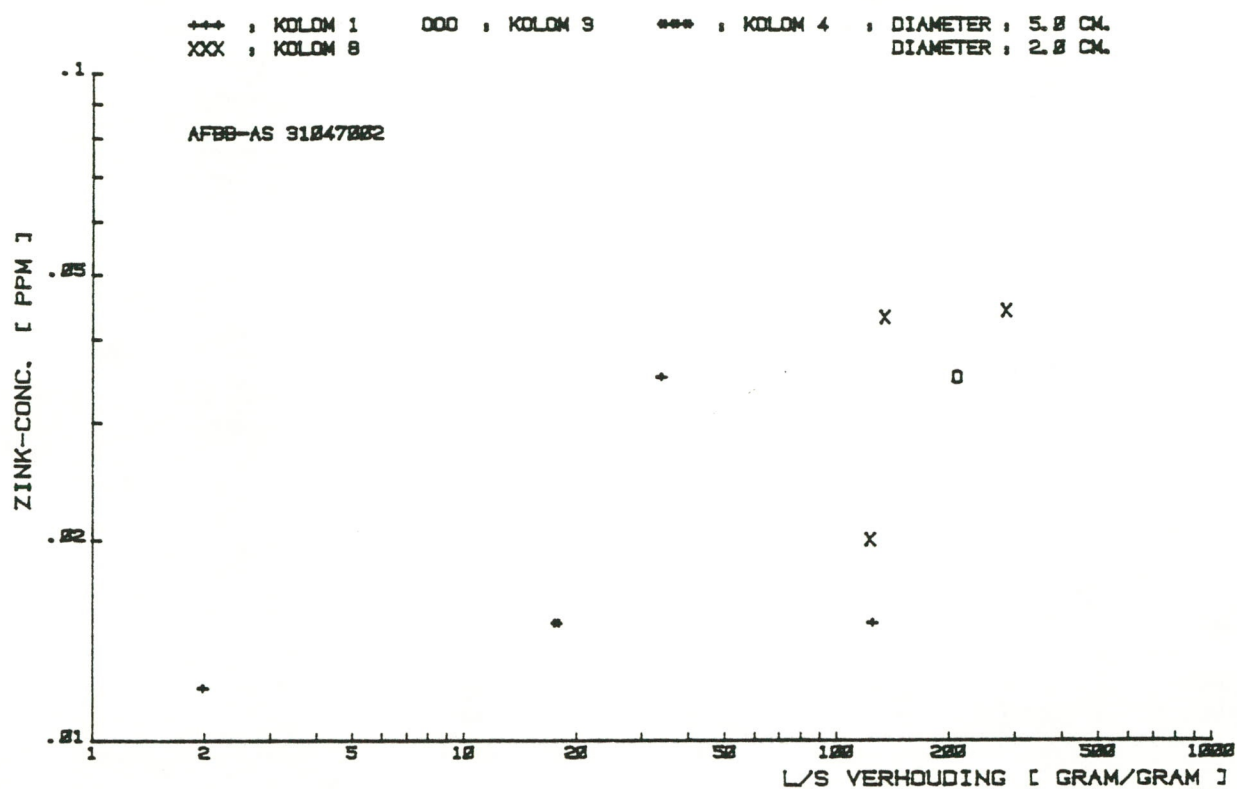


Fig. 3.23 : Verband tussen L/S en concentratie voor diverse componenten

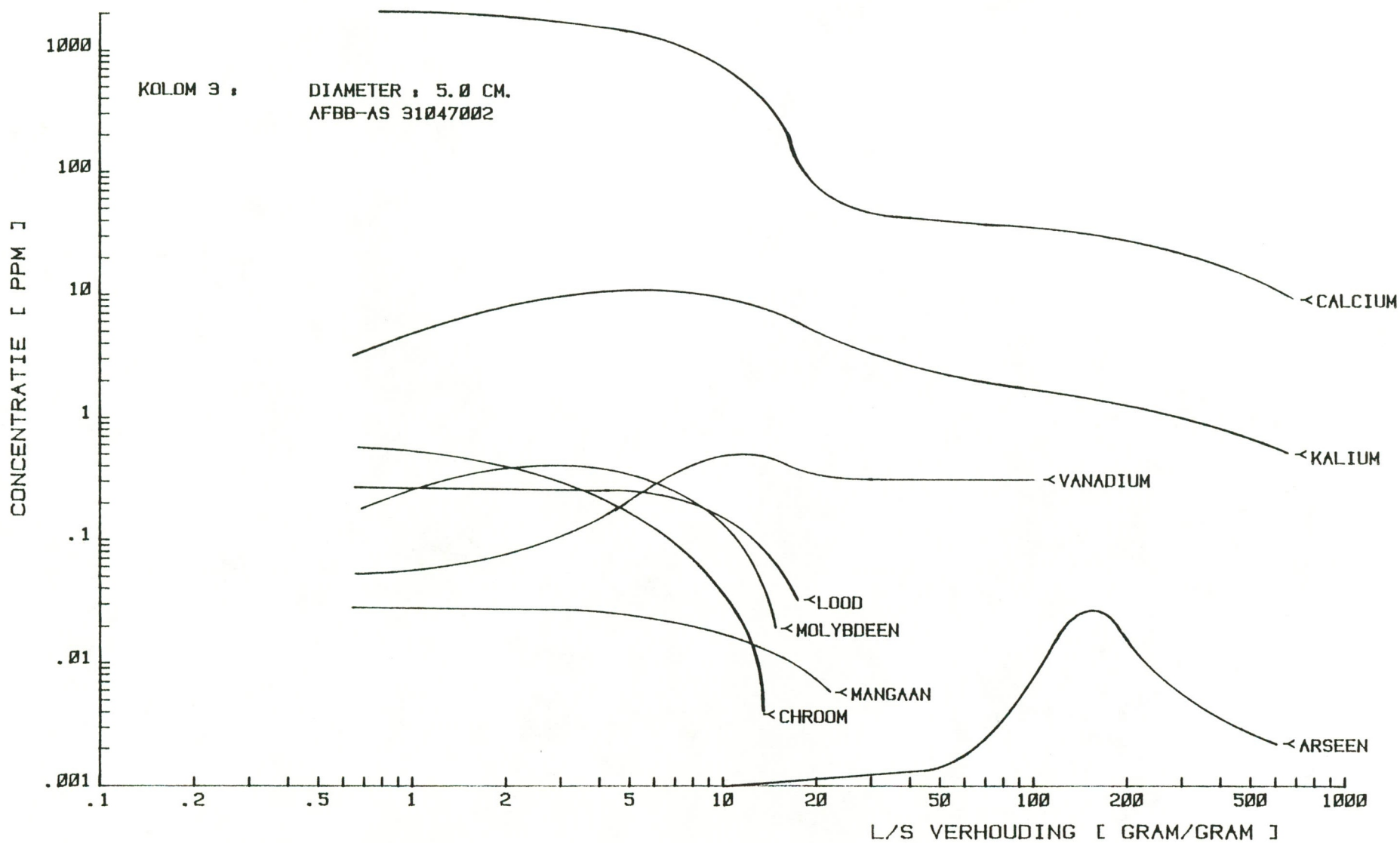
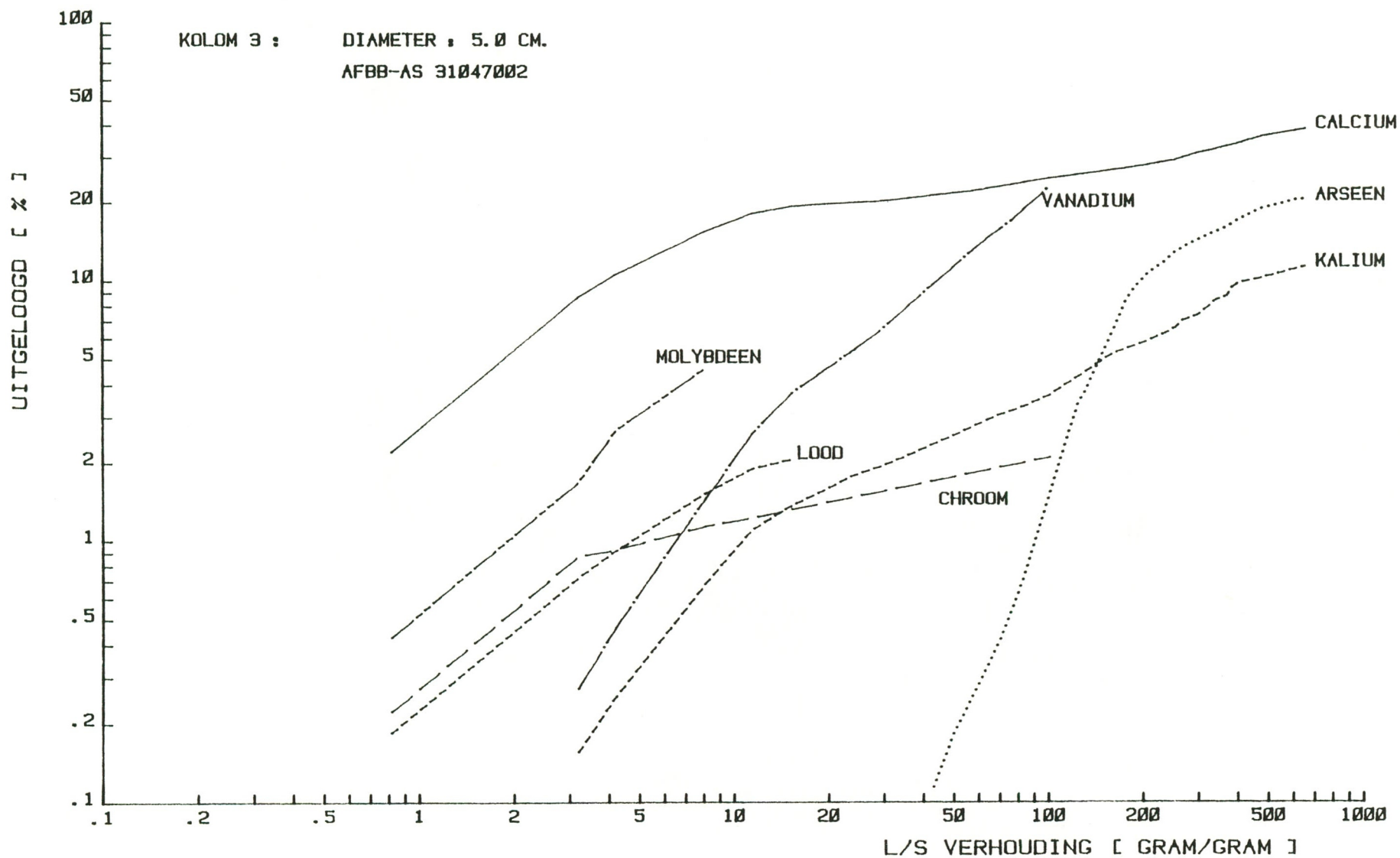


Fig. 3.24 : Verband tussen L/S en % - uitgelooagd voor diverse componenten

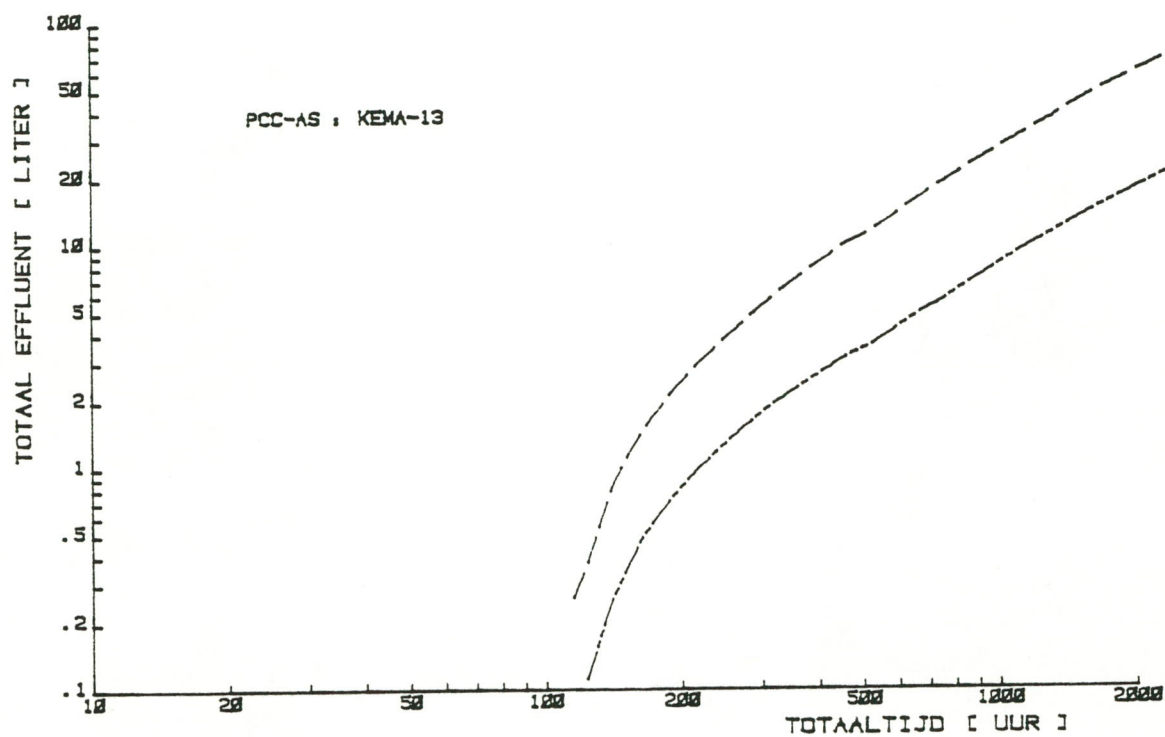


BIJLAGE IV

Figuur 4.1	Totaal effluent als functie van de tijd
	L/S-verhouding als functie van de tijd
" 4.2	pH-verloop als functie van L/S-verhouding
" 4.3	Uitloogkarakteristieken Calcium
" 4.4	" Kalium
" 4.5	" Arseen
" 4.6	" Chroom
" 4.7	" Koper
" 4.8	" Lood
" 4.9	" Mangaan
" 4.10	" Molybdeen
" 4.11	" Vanadium
" 4.12	" Zink
" 4.13	Verband tussen L/S en concentratie voor diverse componenten
" 4.14	" " " " %-uitgeloofd " " "

Fig. 4.1 : Totaal effluent als functie van de tijd
L/S - verhouding als functie van de tijd

— KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
- - - KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



— KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
- - - KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

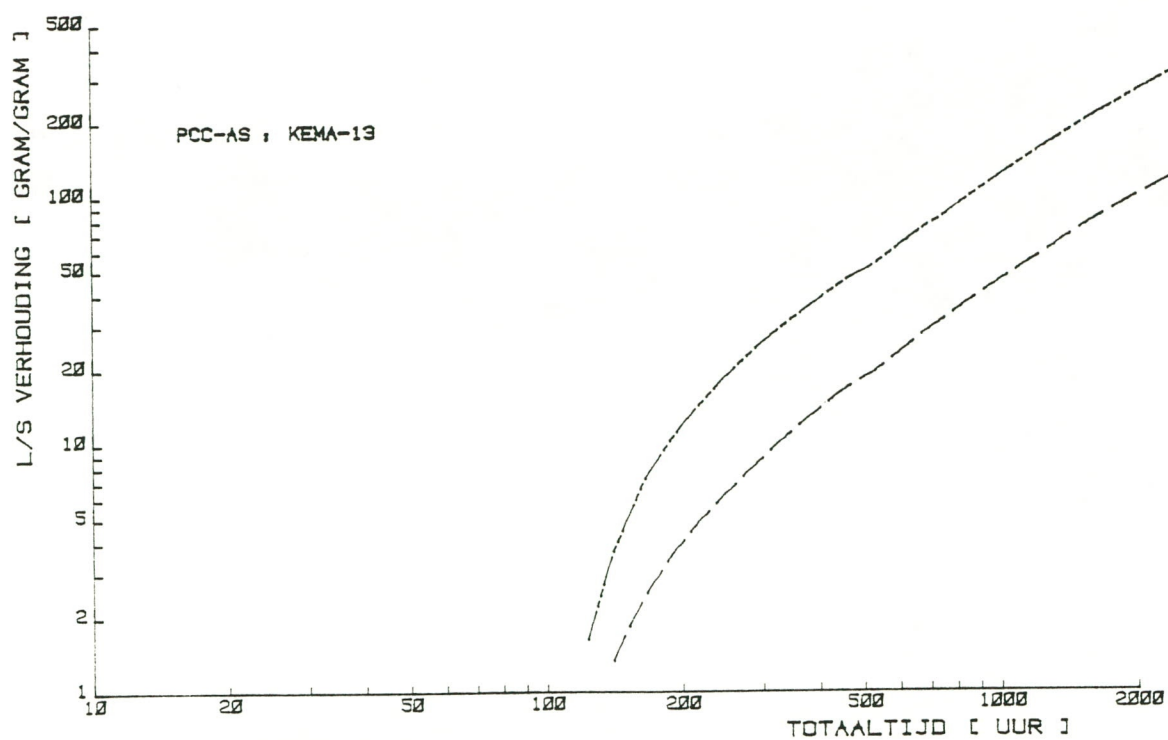


Fig. 4.2 : pH-verloop als functie van L/S - verhouding

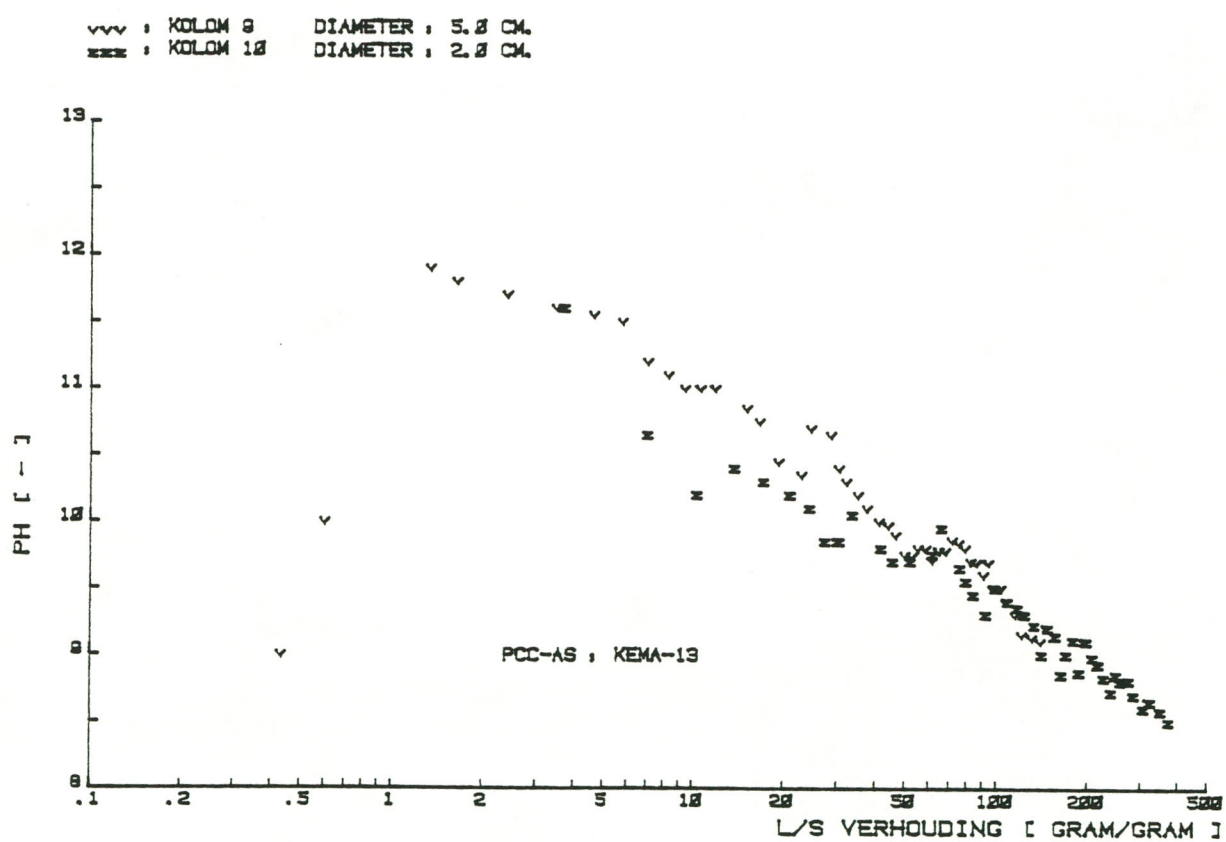
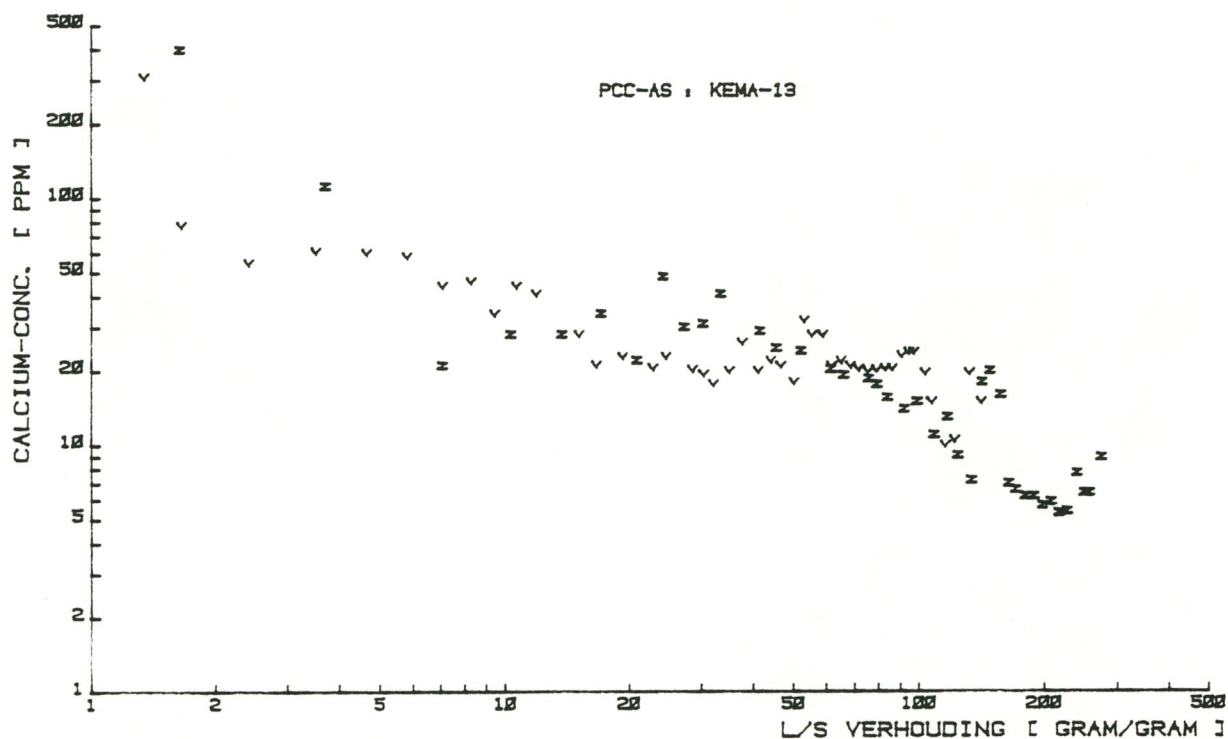


Fig. 4.3 : Uitloogkarakteristieken Calcium

v v v : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 x x x : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



— v — KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 — x — KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

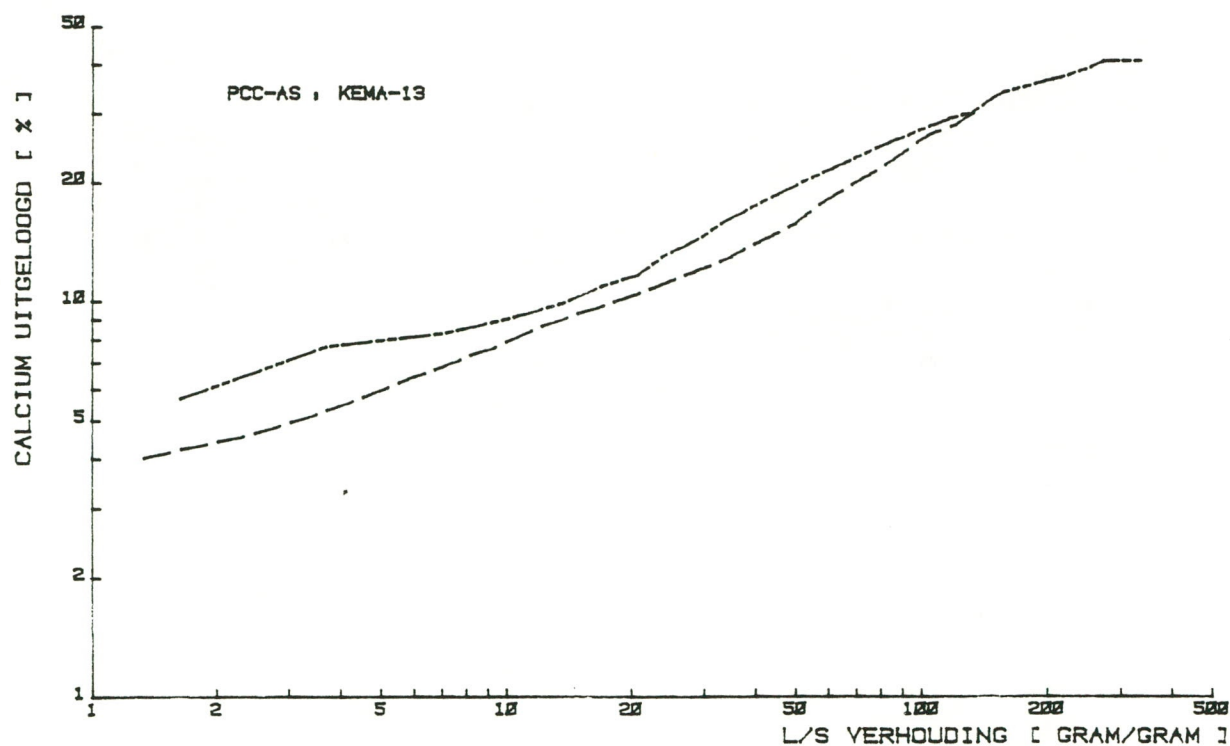
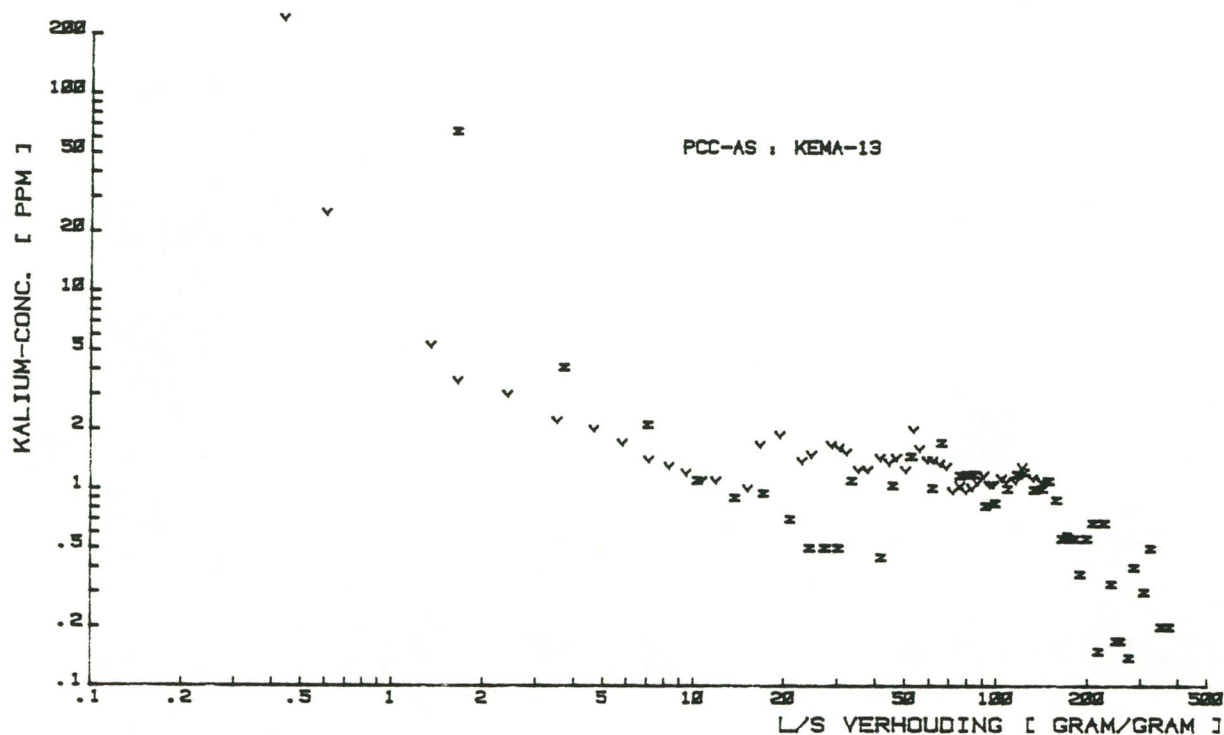


Fig. 4.4 : Uitloogkarakteristieken Kalium

vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 xxx : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



— v — KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 — x — KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

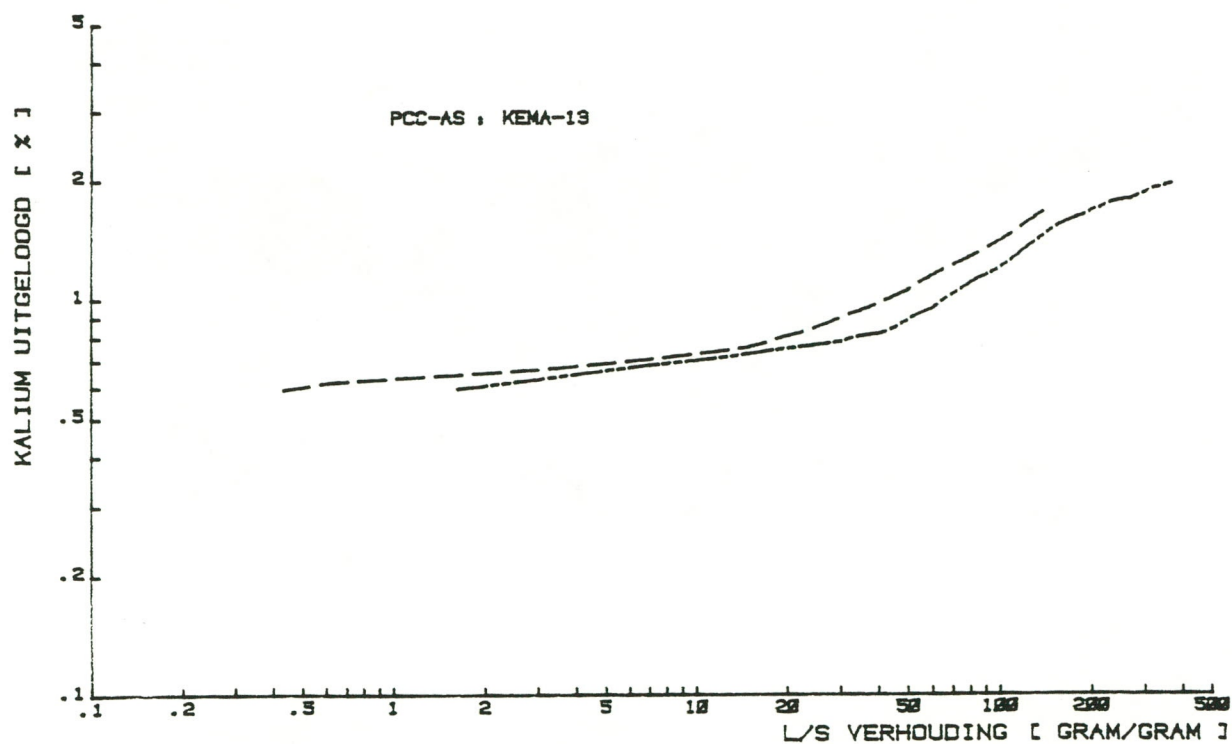
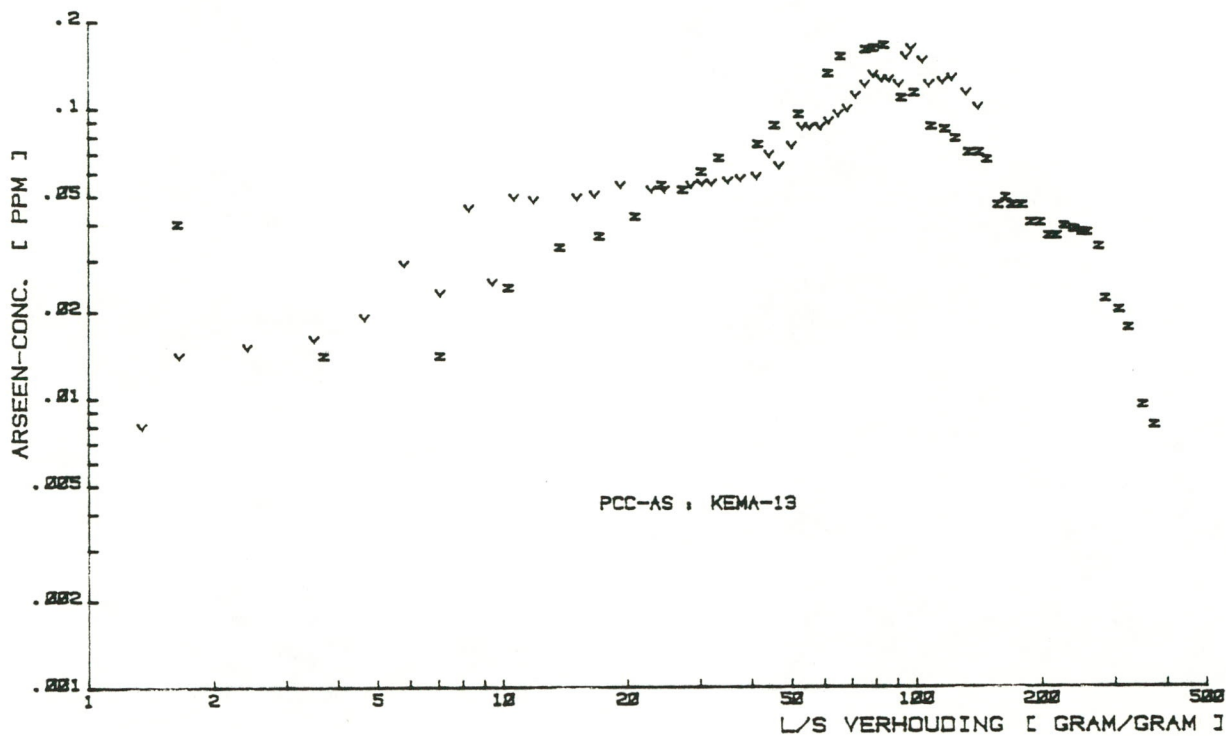


Fig. 4.5 : Uitloogkarakteristieken Arseen

vvv ; KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 zzz ; KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



— v — KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 — z — KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

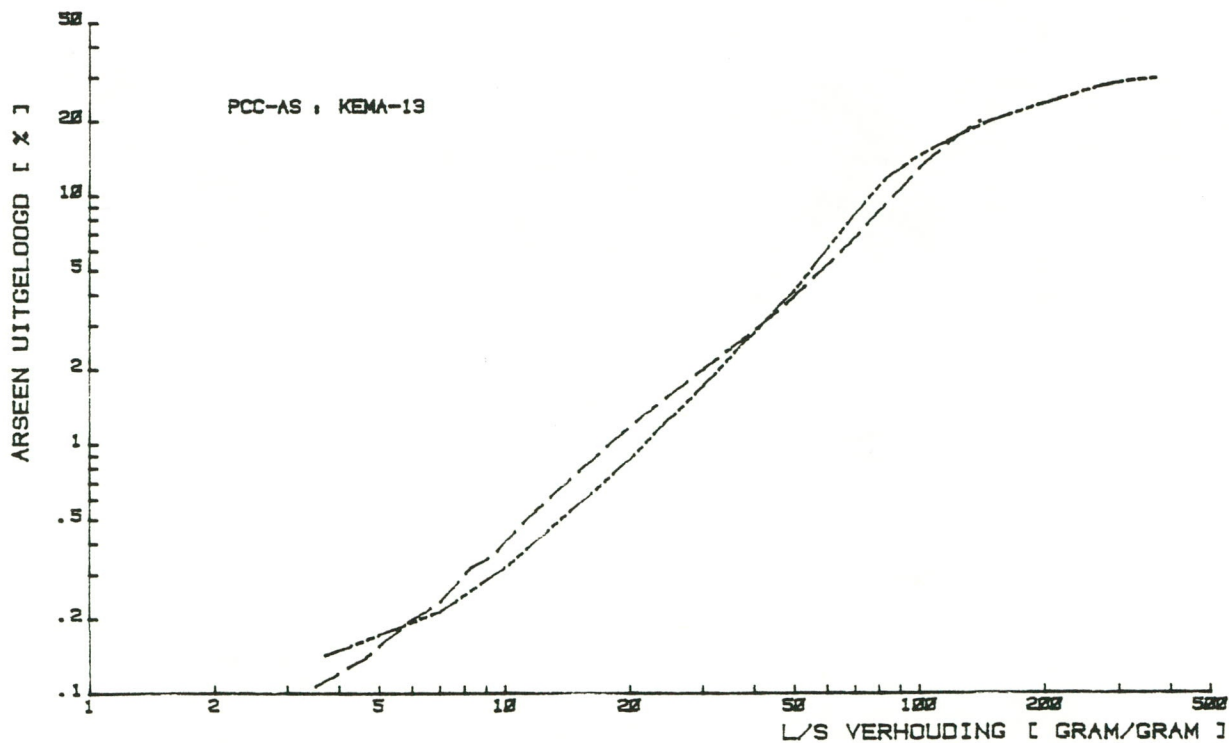
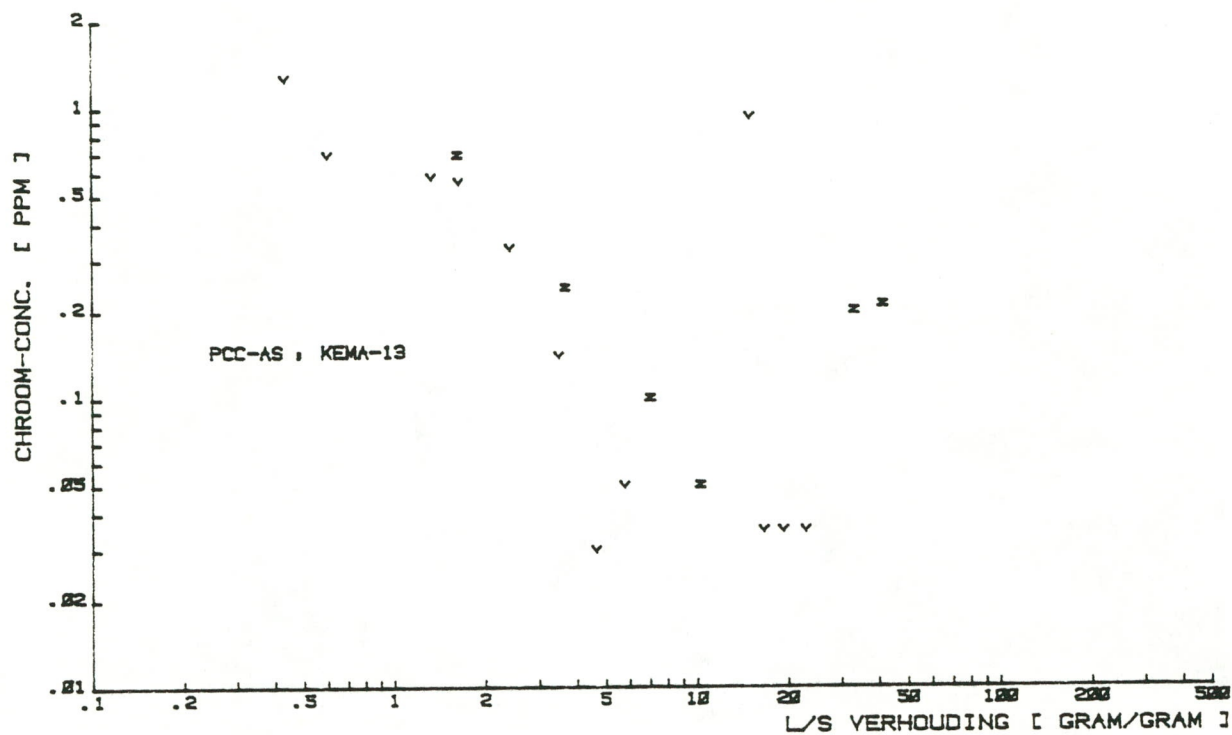


Fig. 4.6 : Uitloogkarakteristieken Chroom

vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 zzz : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 zzz : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

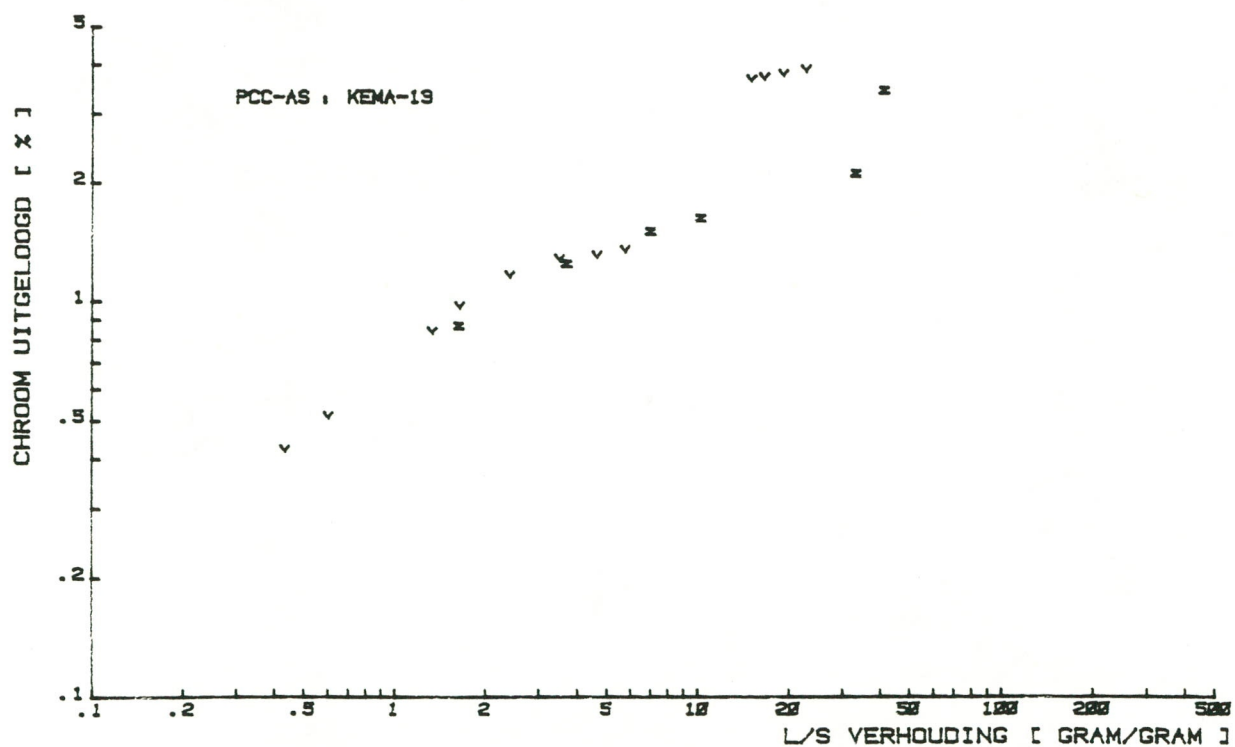


Fig. 4.7 : Uitloogkarakteristieken Koper

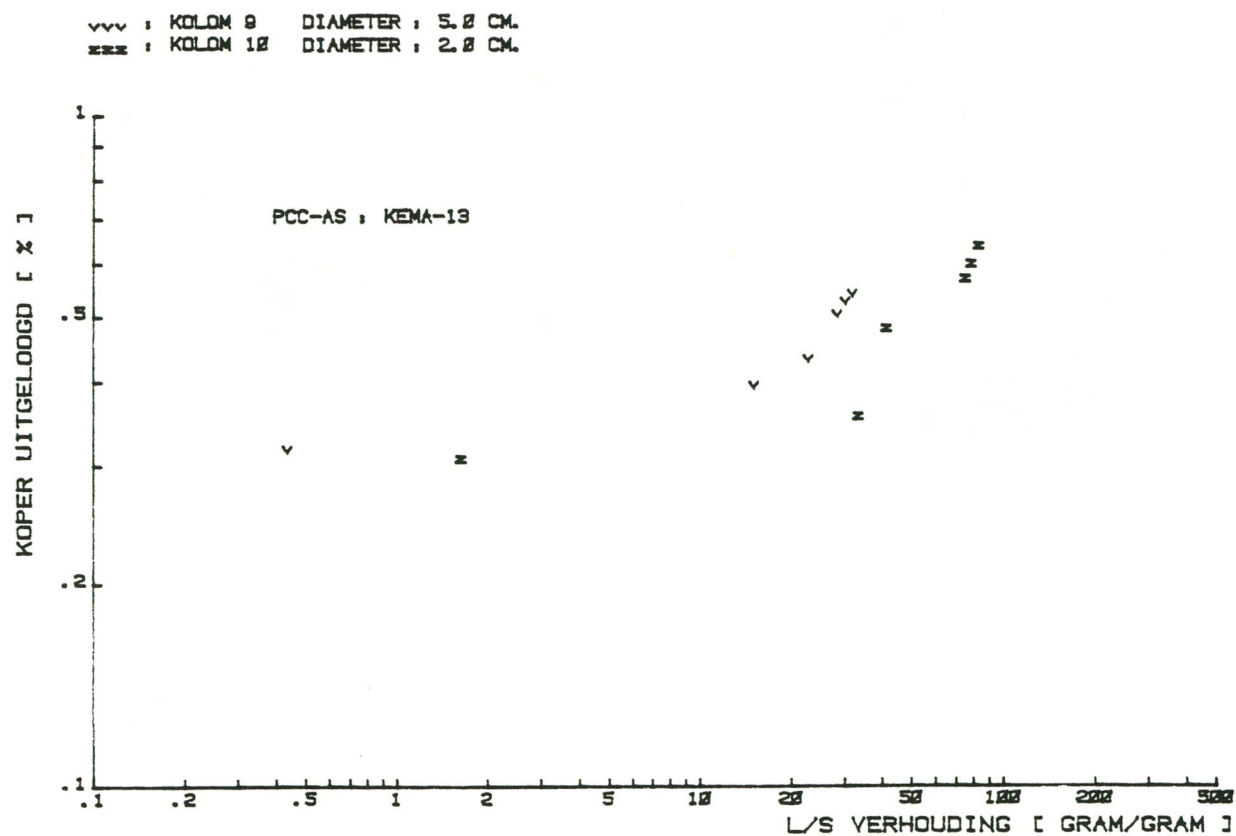
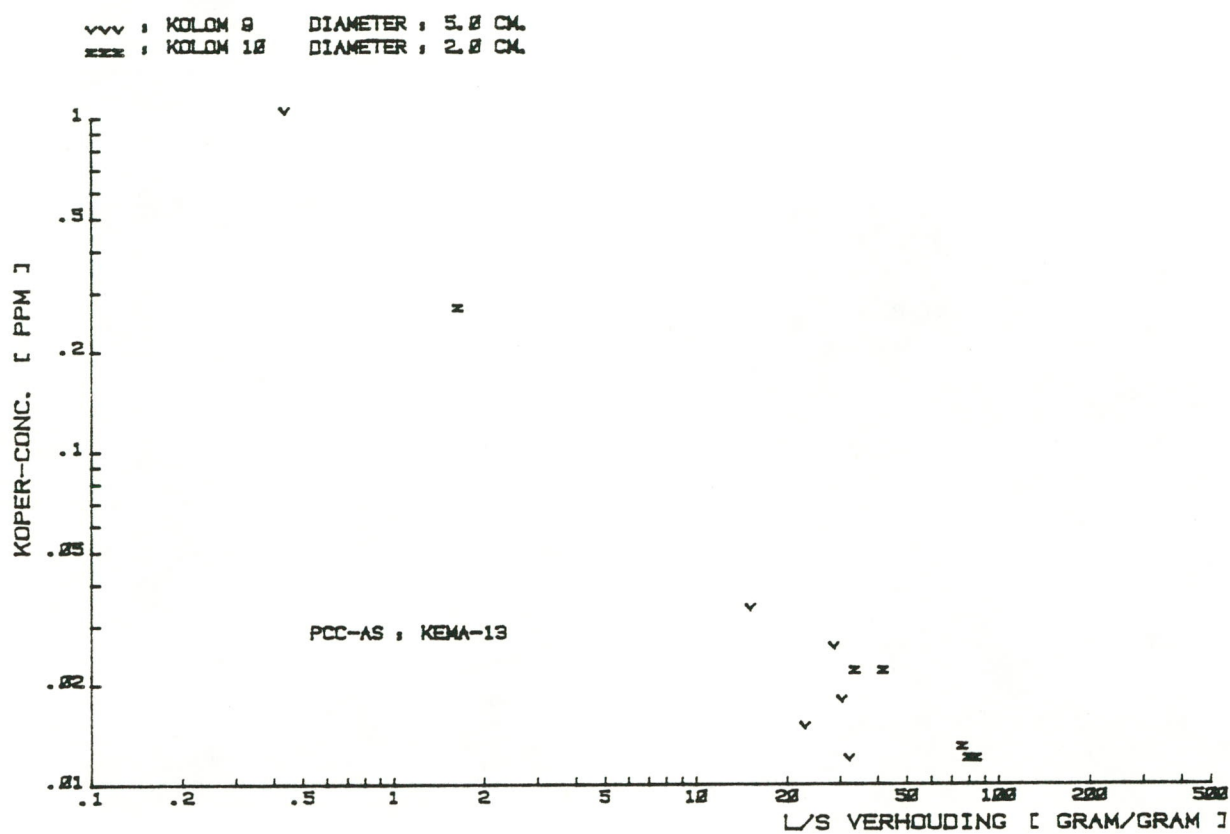
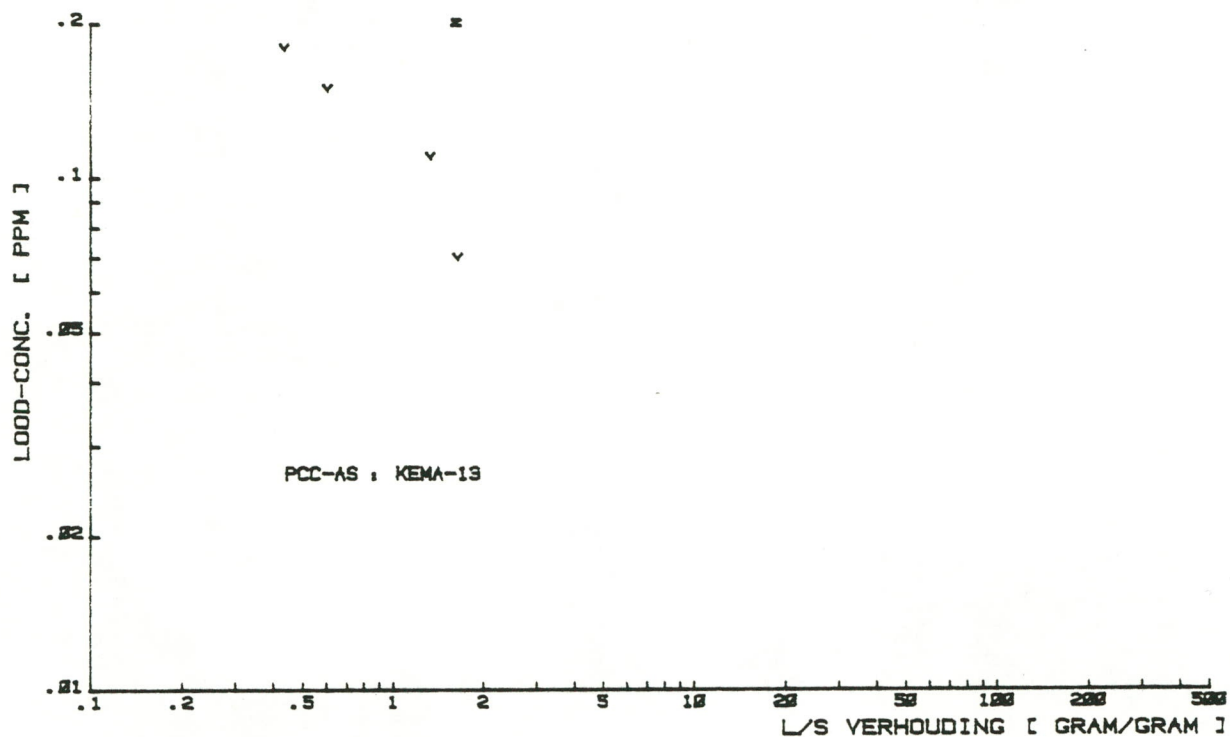


Fig. 4.8 : Uitloogkarakteristieken Lood

v v v : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 x x x : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



v v v : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 x x x : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

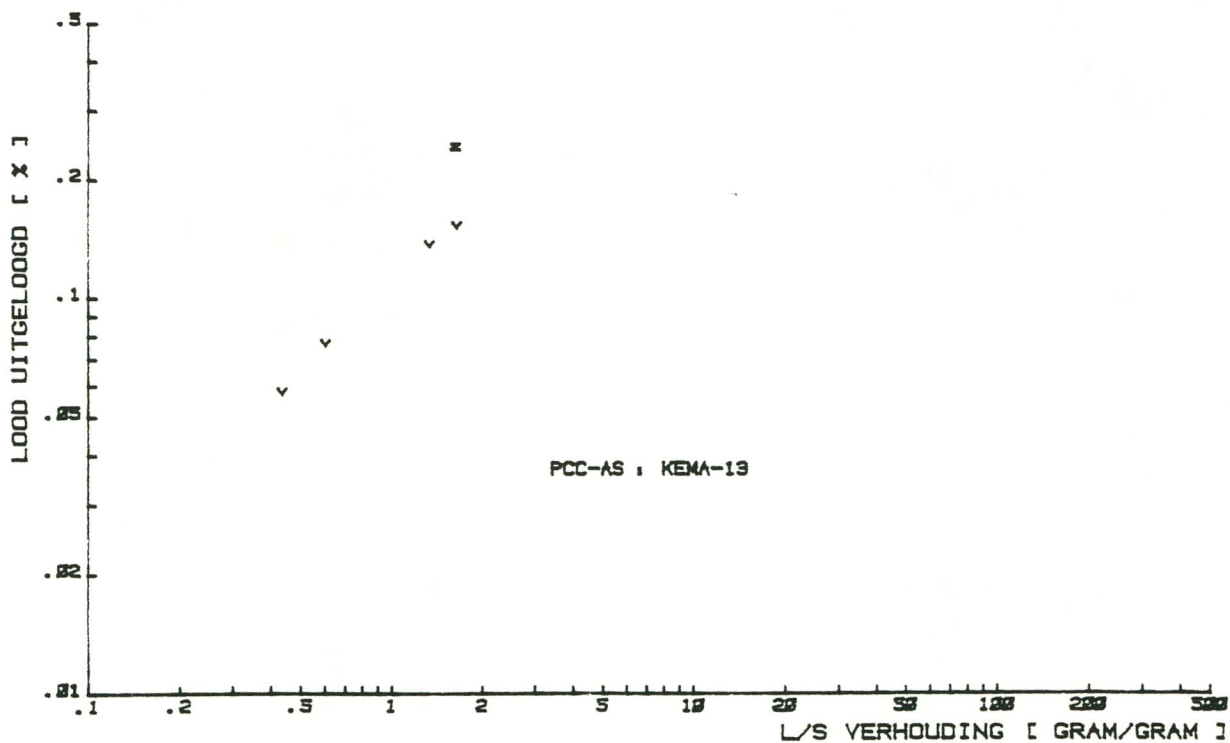
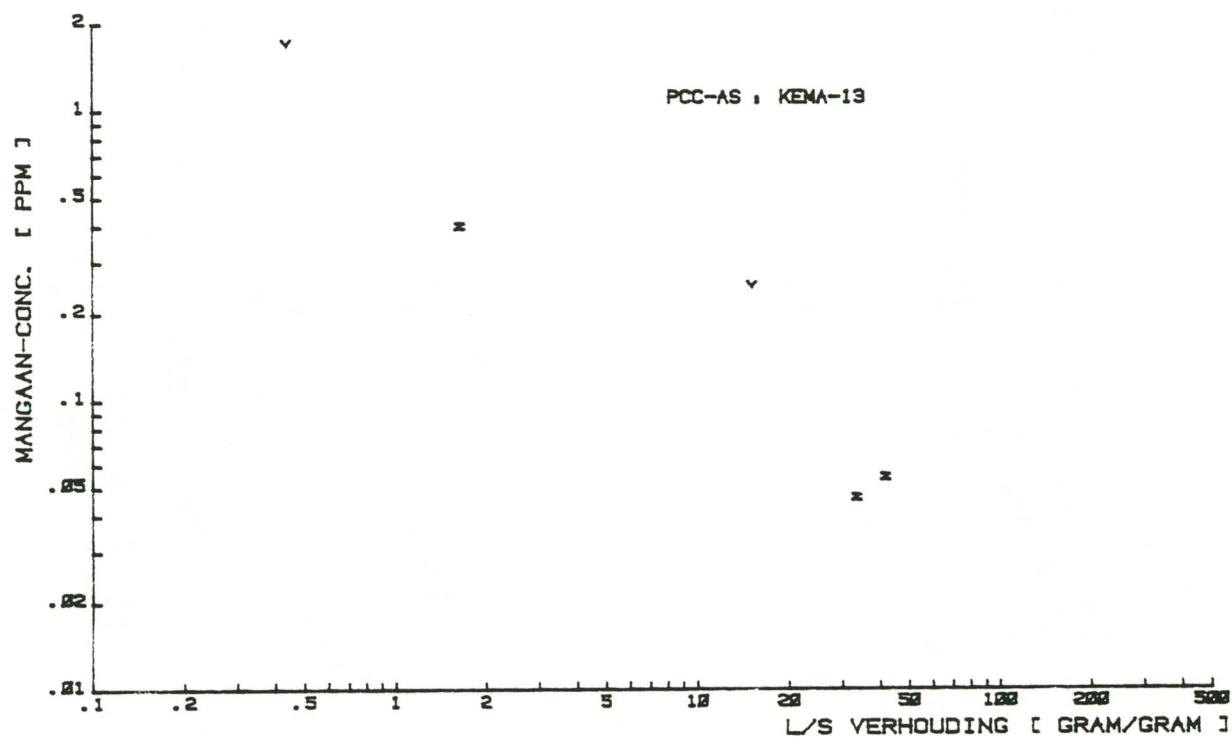


Fig. 4.9 : Uitloogkarakteristieken Mangaan

vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 xxx : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 xxx : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

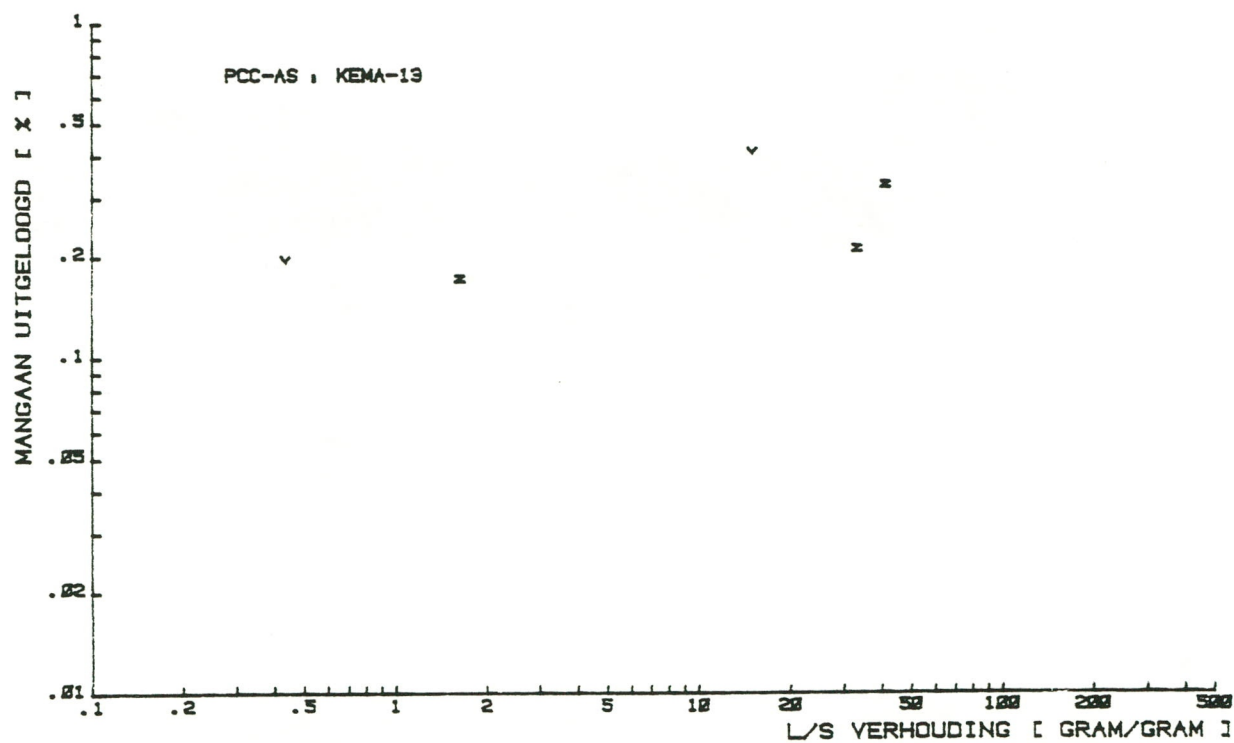
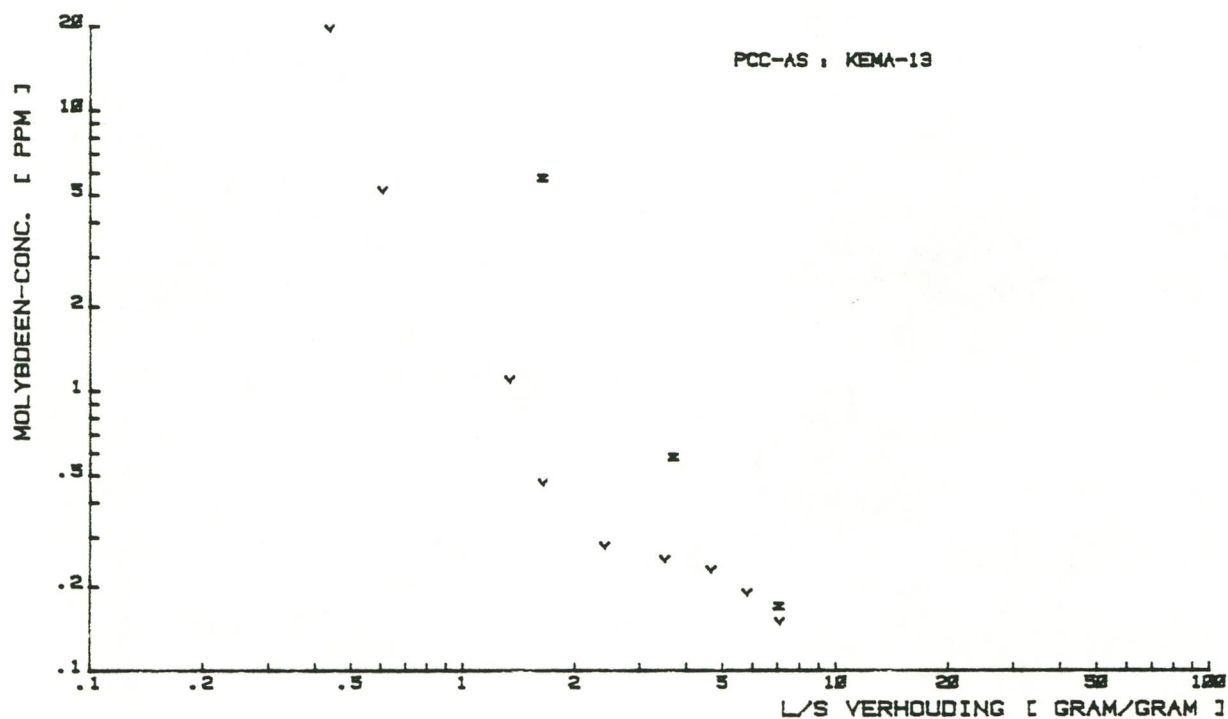


Fig. 4.10 : Uitloogkarakteristieken Molybdeen

vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 zzz : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.



vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 zzz : KOLOM 10 DIAMETER : 2.0 CM.

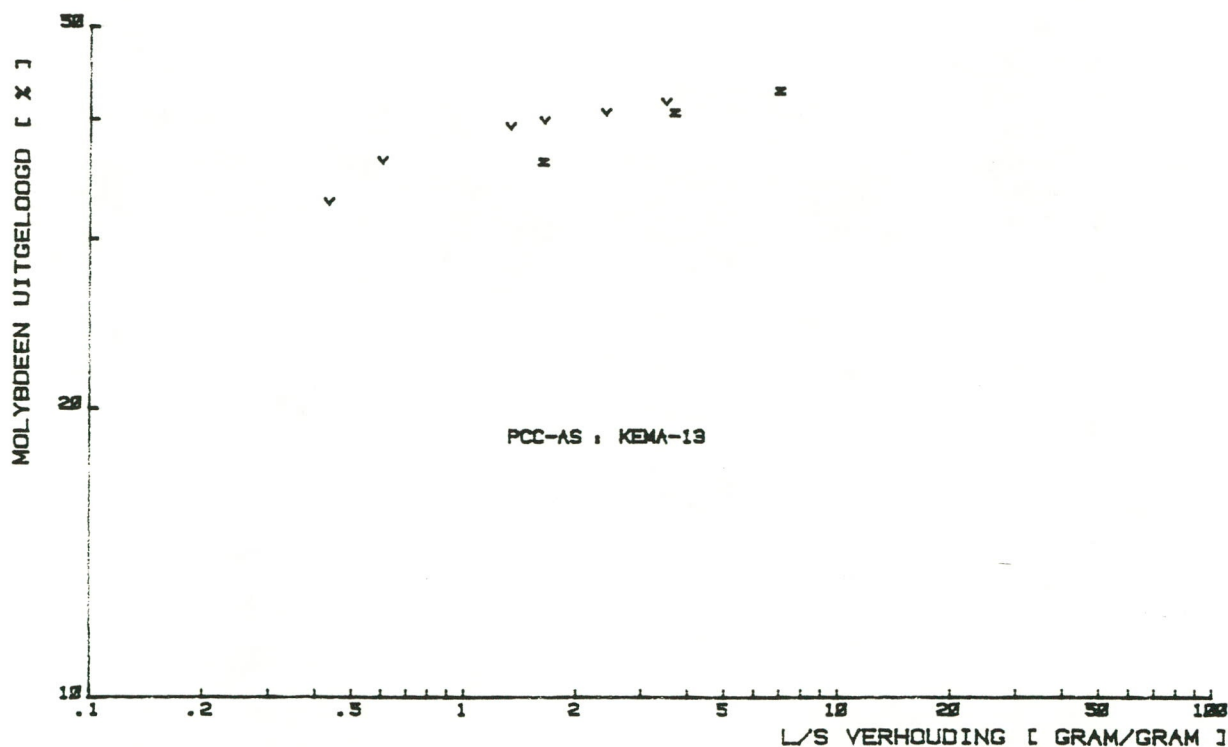
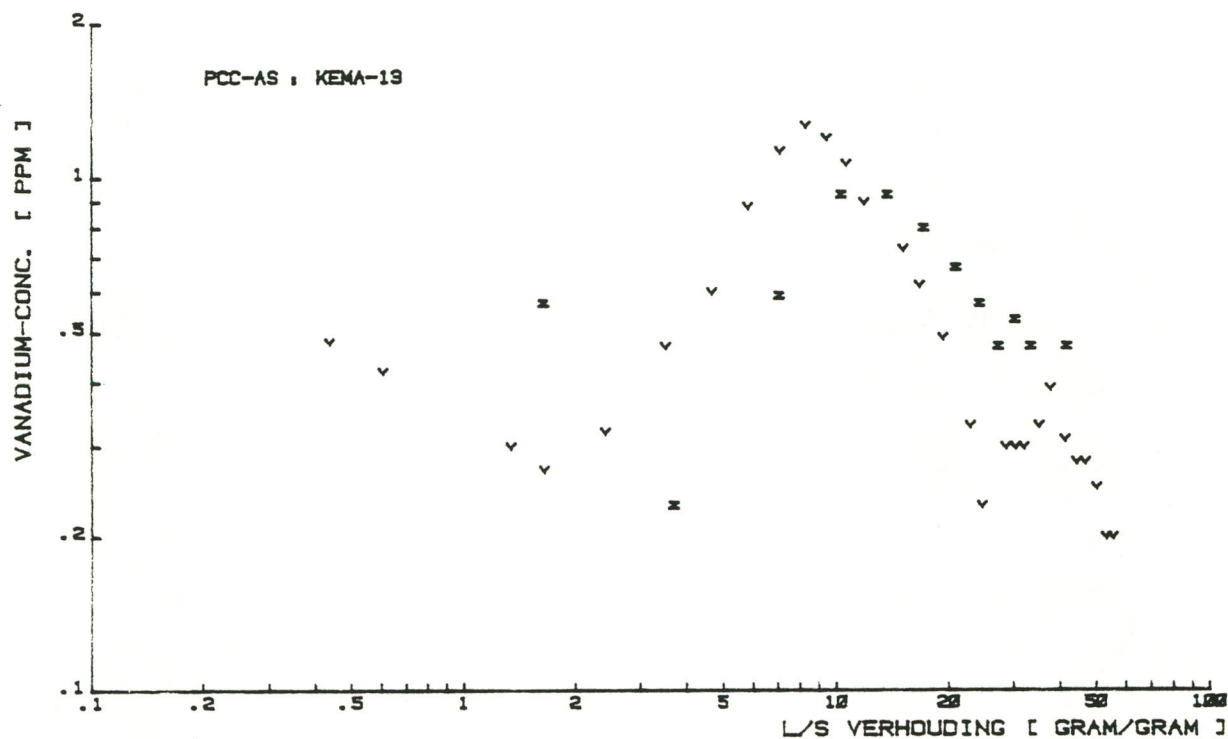


Fig. 4.11 : Uitloogkarakteristieken Vanadium

vvv : KOLON 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 xxx : KOLON 10 DIAMETER : 2.0 CM.



--- KOLON 9 DIAMETER : 5.0 CM.
 --- KOLON 10 DIAMETER : 2.0 CM.

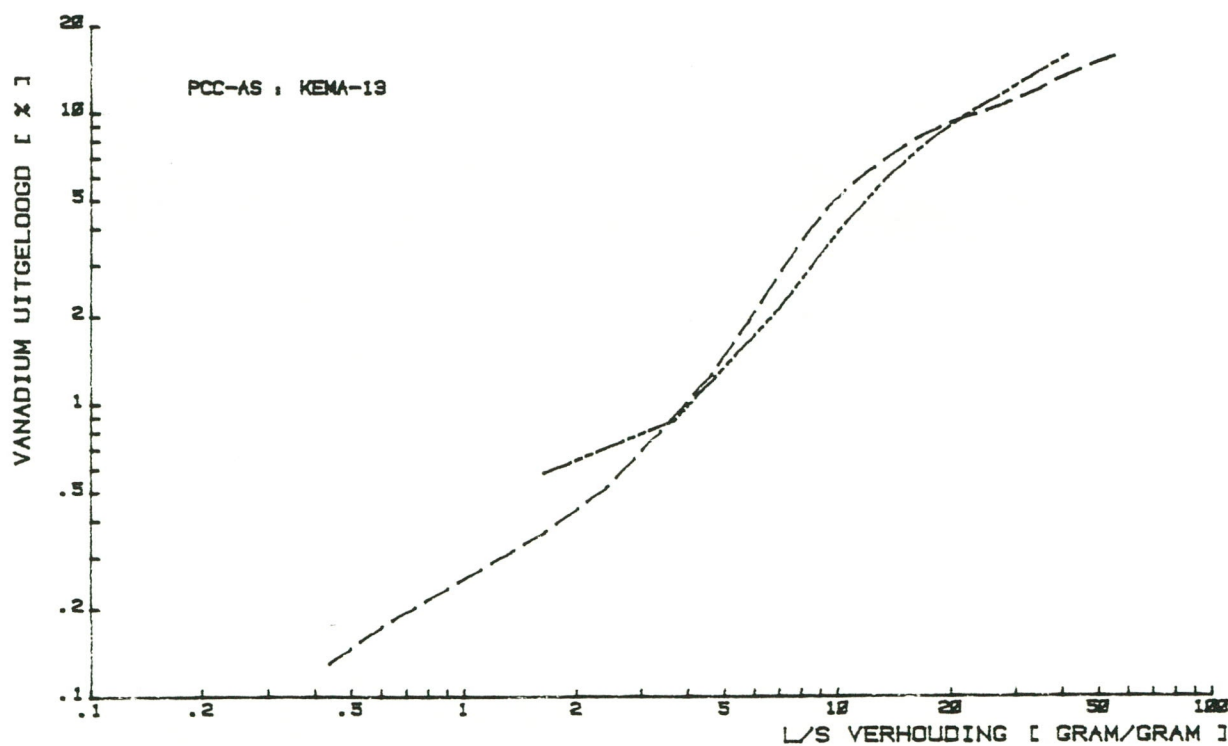
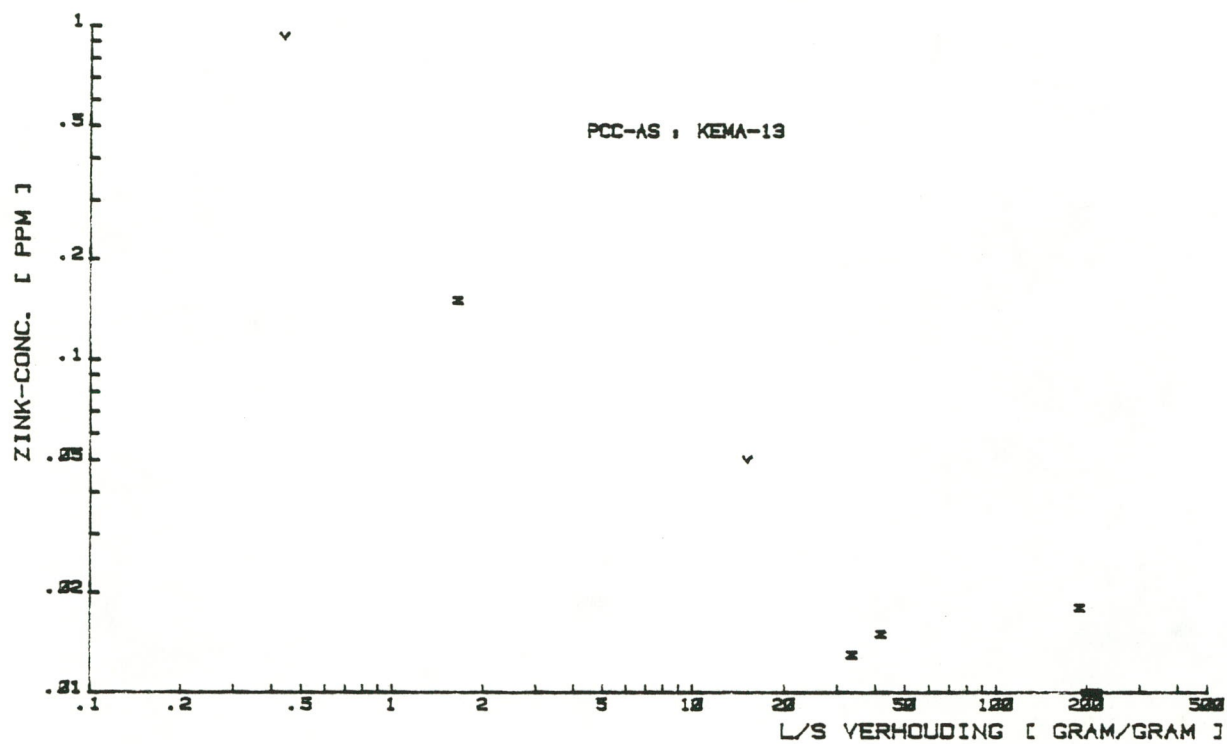


Fig. 4.12 : Uitloogkarakteristieken Zink

vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.8 CM.
 xxx : KOLOM 18 DIAMETER : 2.8 CM.



vvv : KOLOM 9 DIAMETER : 5.8 CM.
 xxx : KOLOM 18 DIAMETER : 2.8 CM.

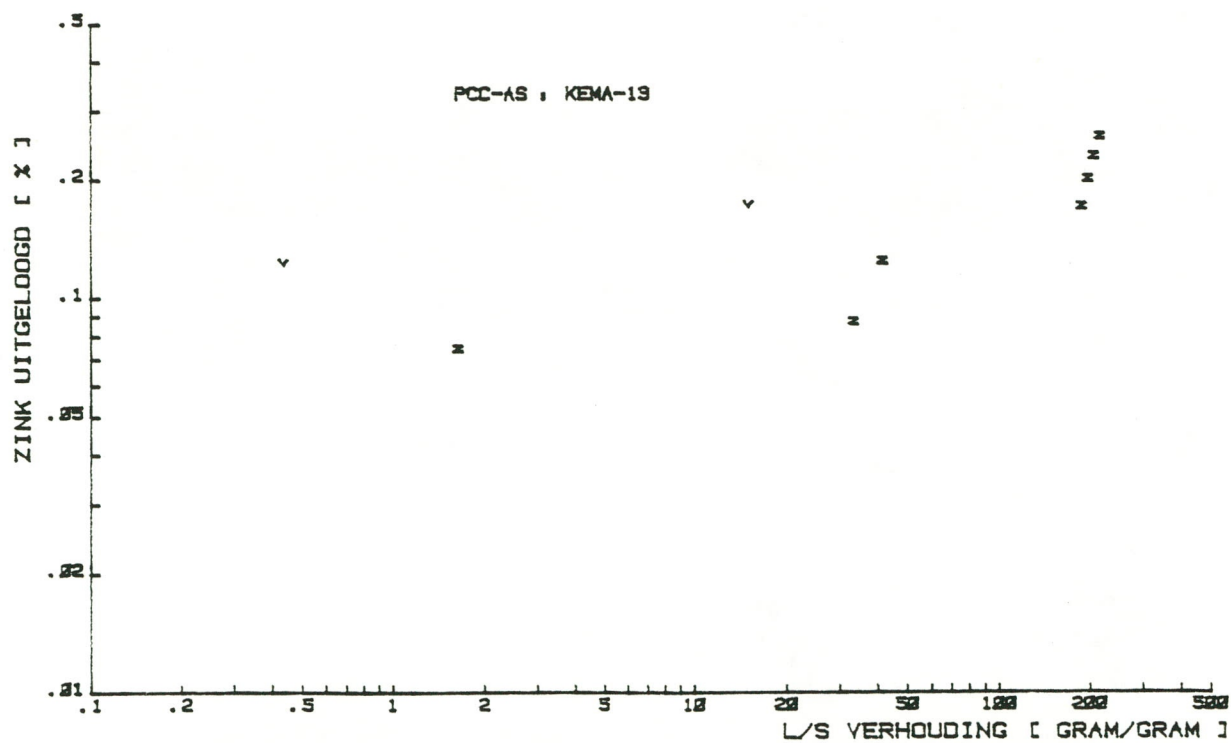


Fig. 4.13 : Verband tussen L/S en concentratie voor diverse componenten

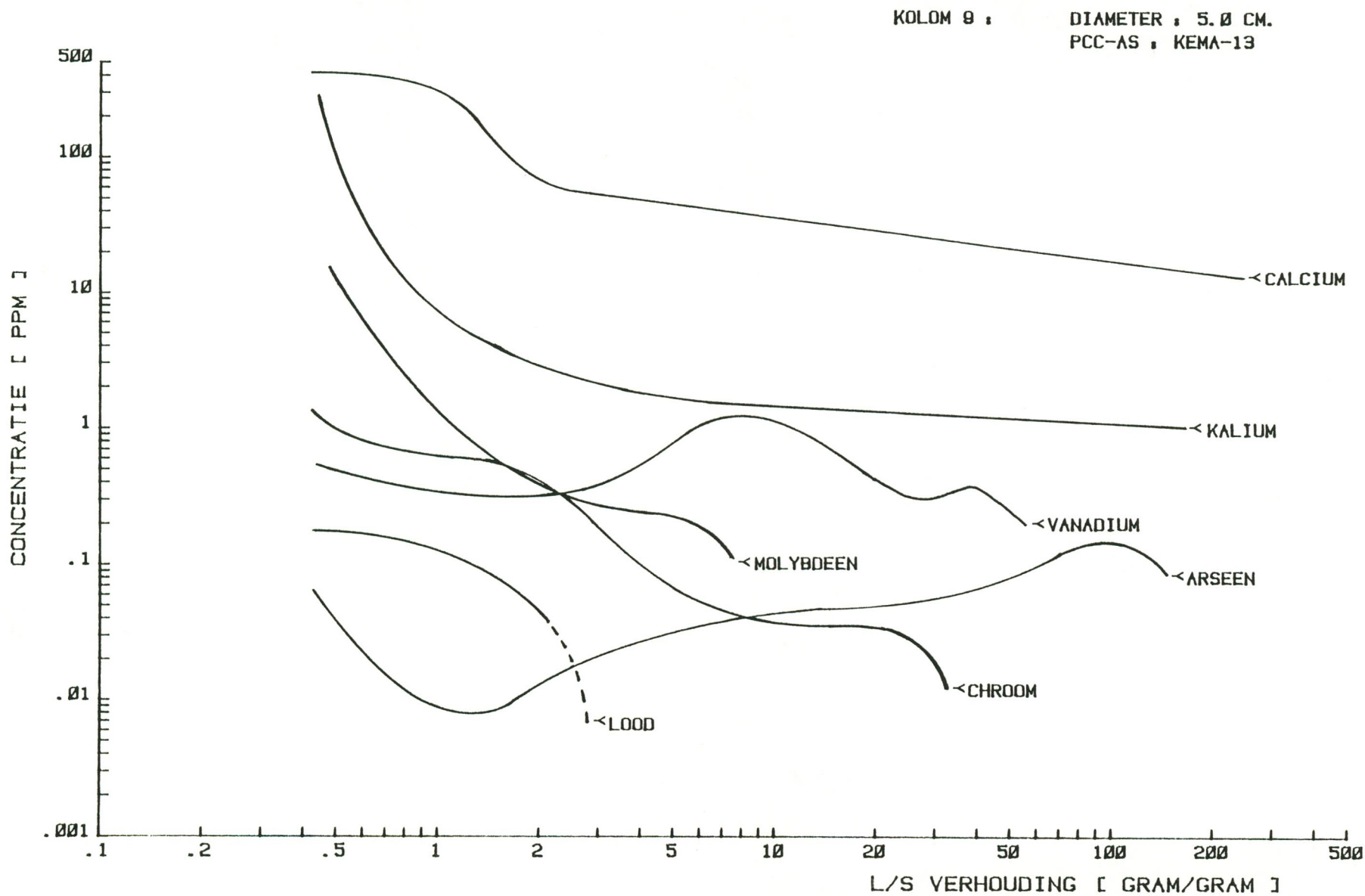
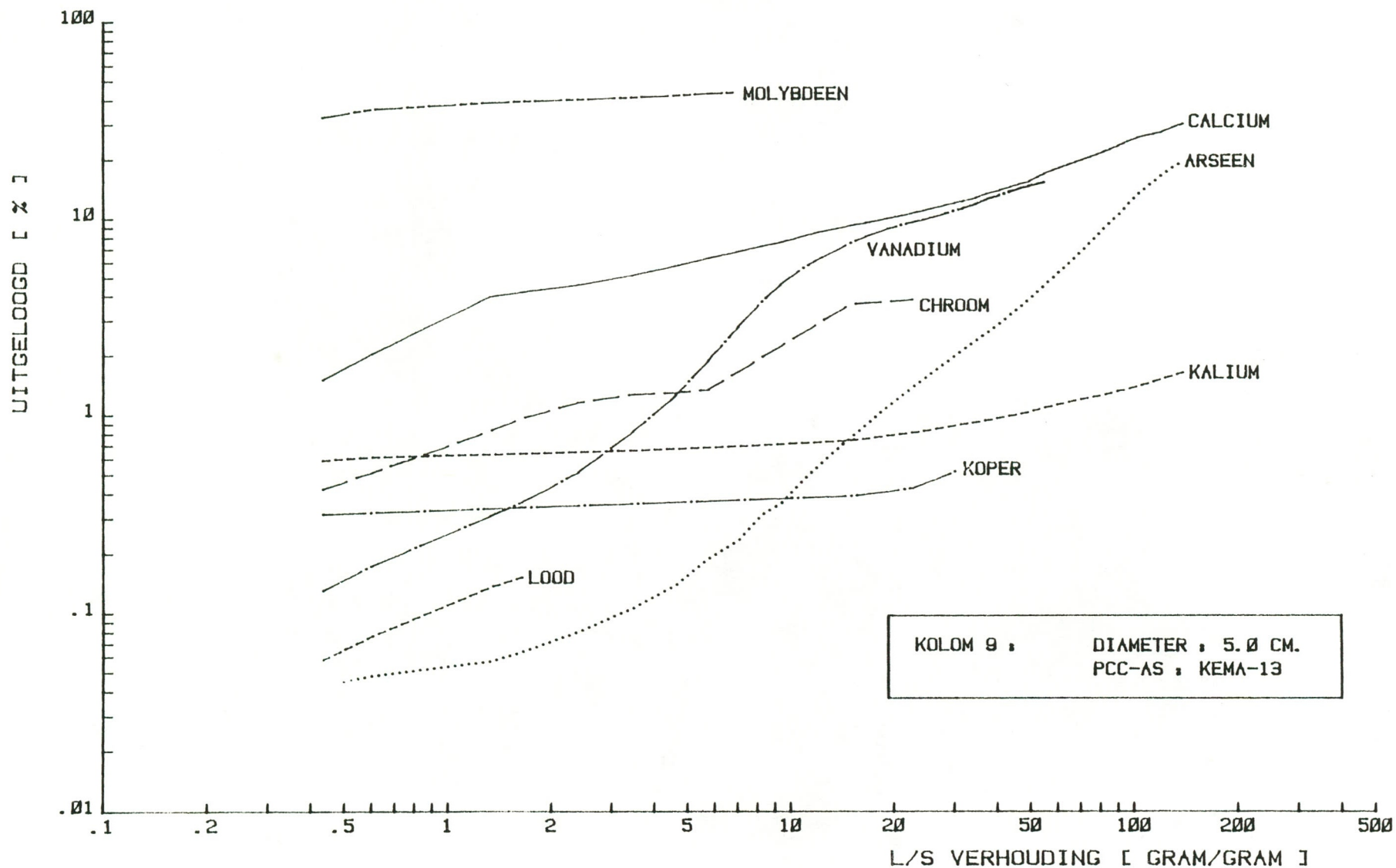


Fig. 4.14 : Verband tussen L/S en % - uitgeloozd voor diverse componenten



BIJLAGE V

Resultaten cascade-schudproeven met AFBC-as.

Figuur 5.1 Uitloogkarakteristieken Calcium

"	5.2	"	Kalium
"	5.3	"	Arseen
"	5.4	"	Chroom
"	5.5	"	Mangaan
"	5.6	"	Molybdeen
"	5.7	"	Vanadium

Fig. 5.1 : Uitloogkarakteristieken Calcium , cascade-schudproeven

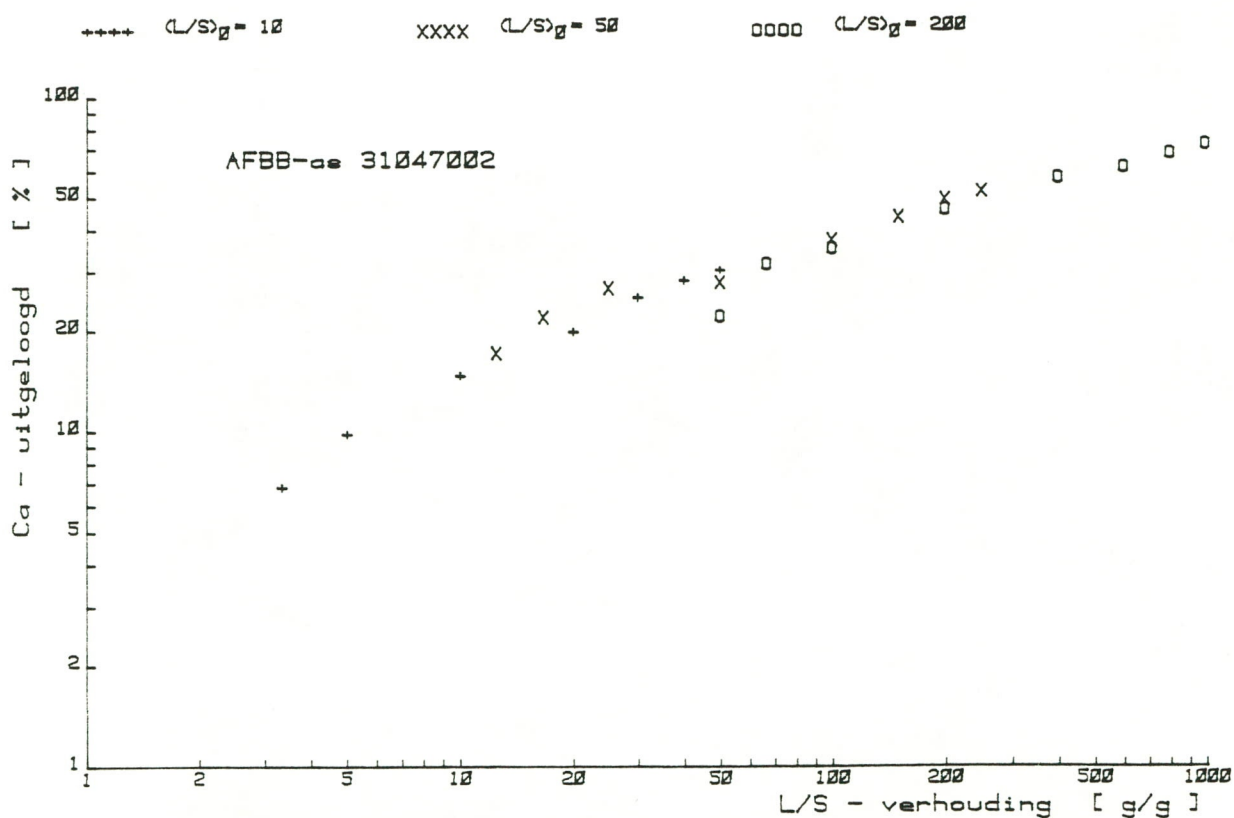
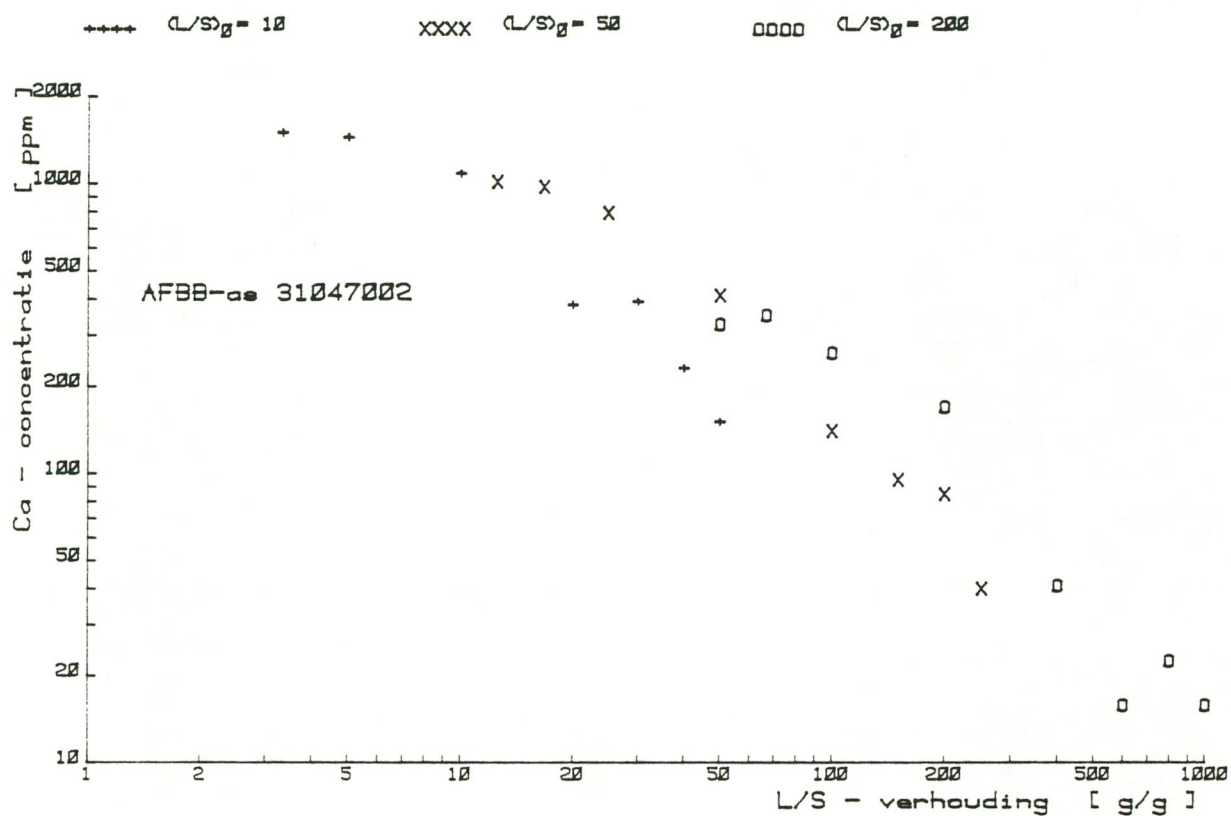


Fig. 5.2 : Uitloogkarakteristieken Kalium , cascade-schudproeven

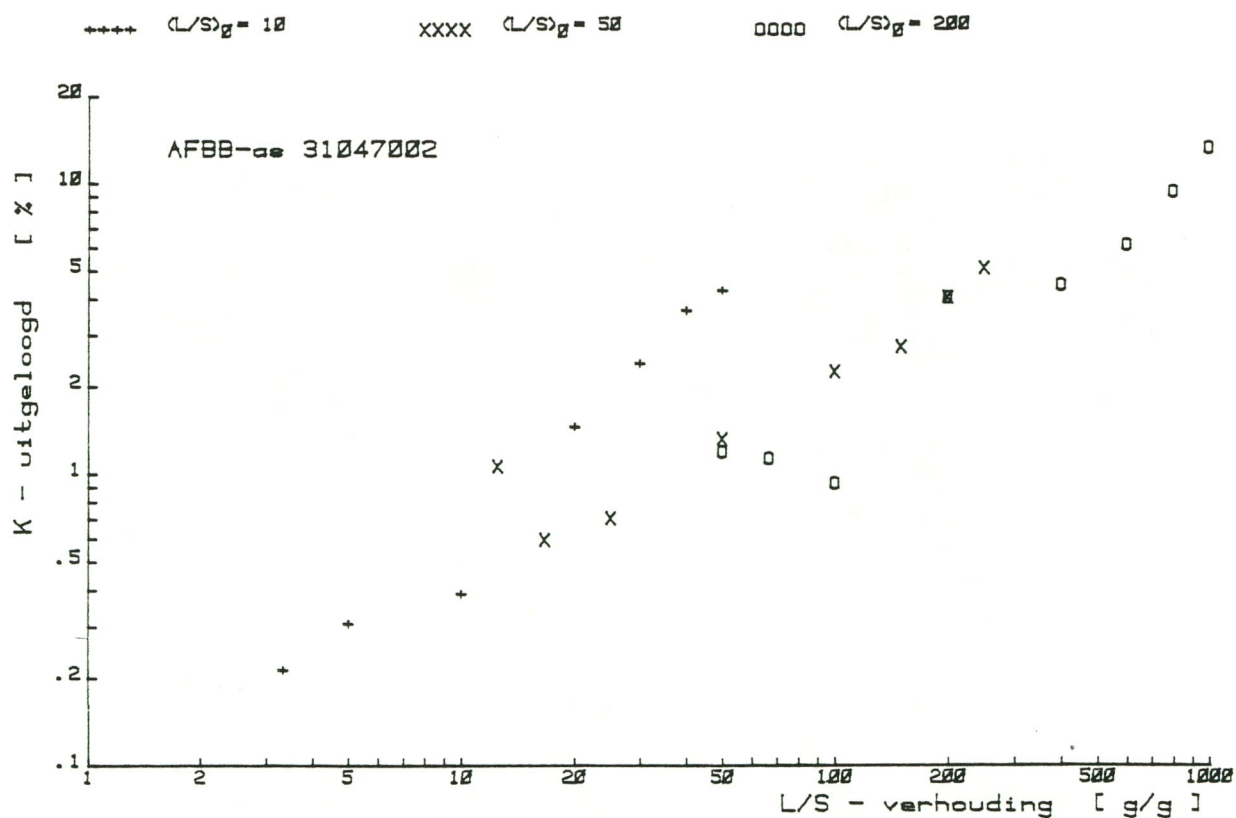
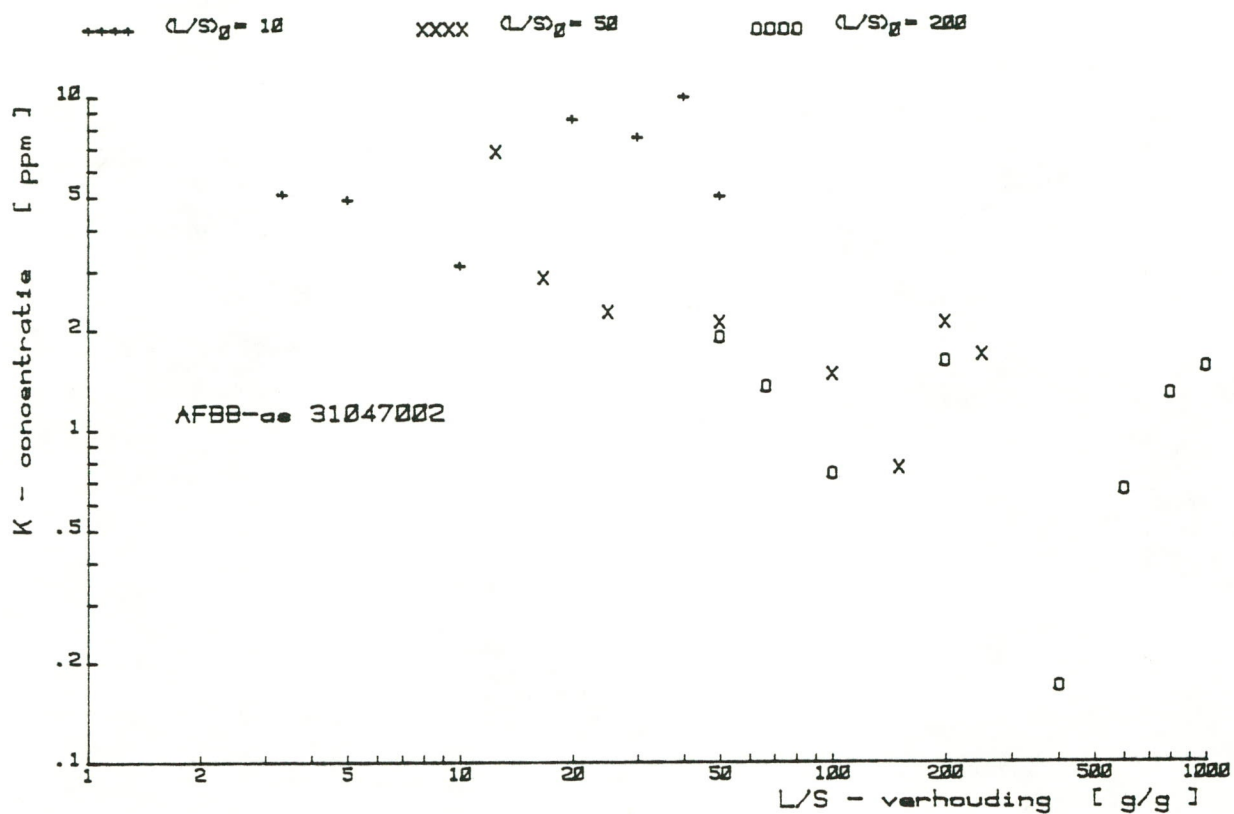


Fig. 5.3 : Uitloogkarakteristieken Arseen , cascade-schudproeven

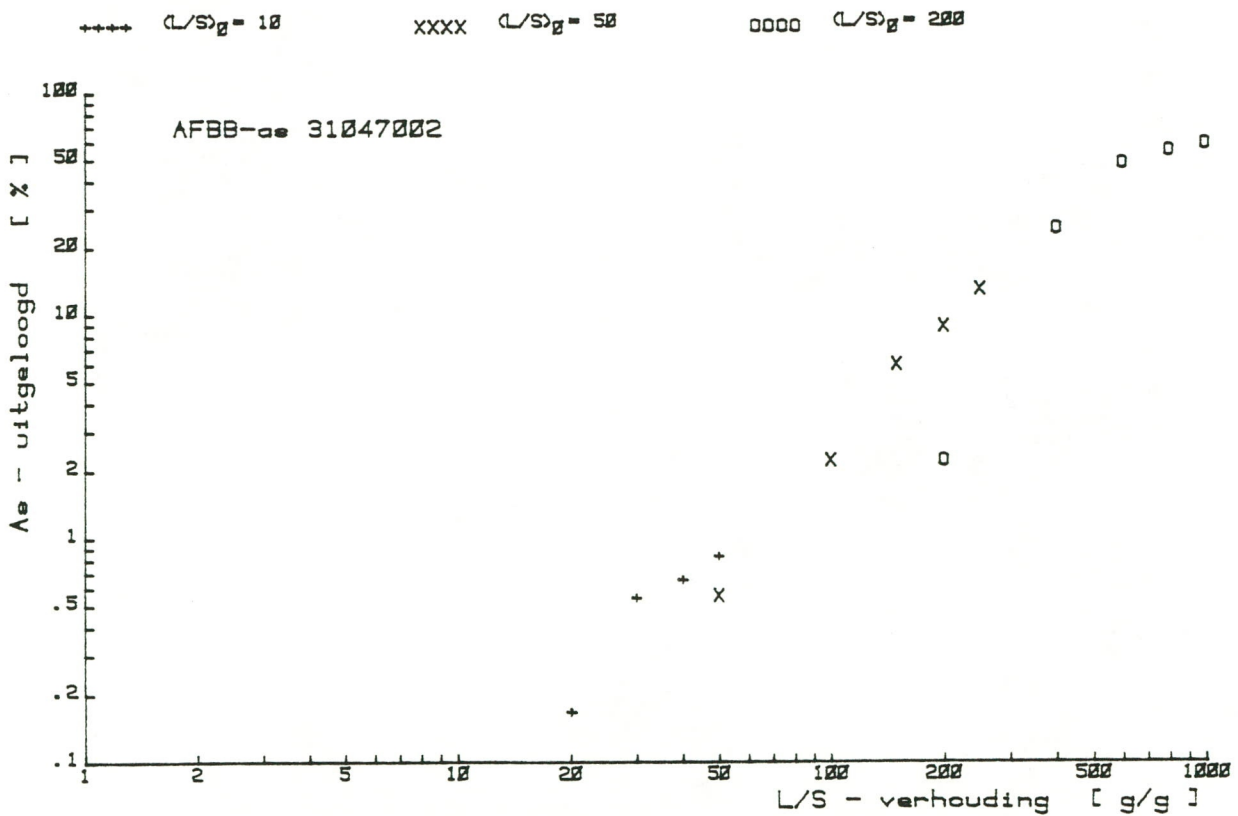
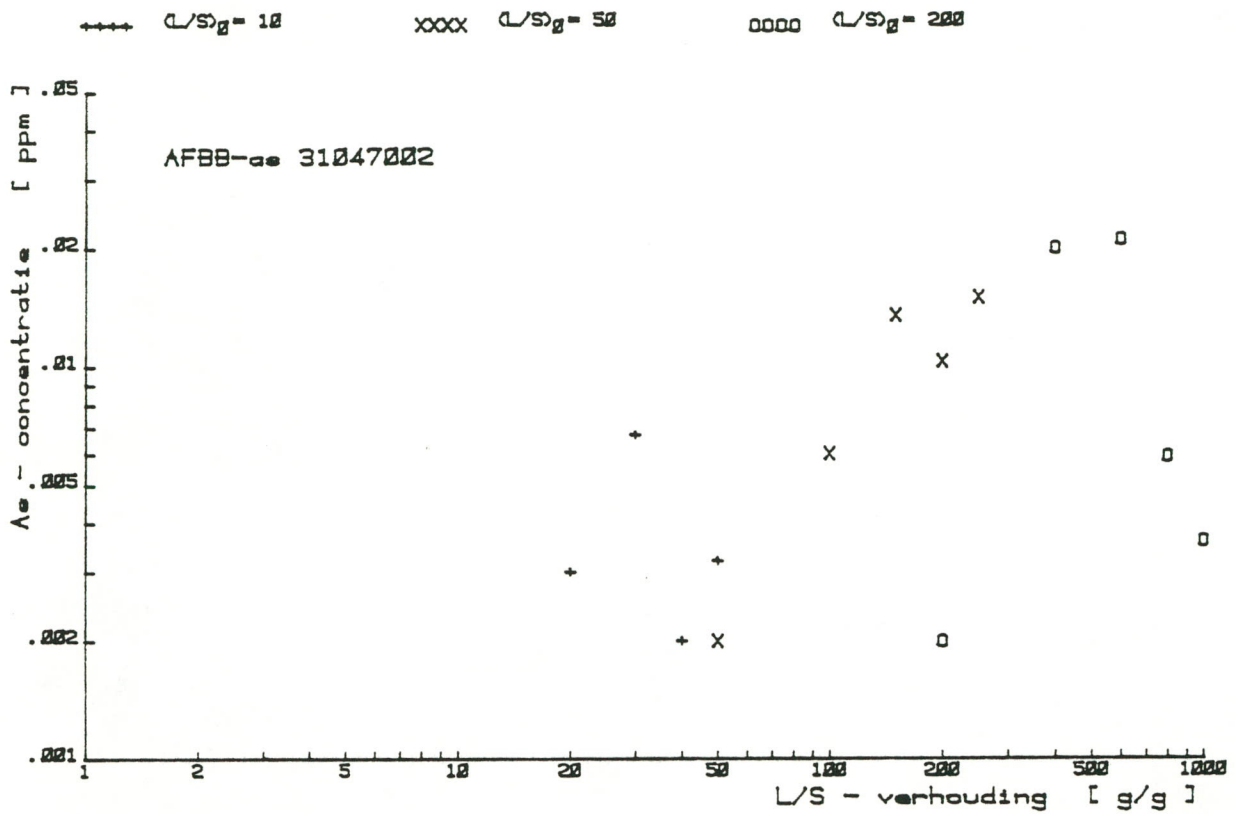


Fig. 5.4 : Uitloogkarakteristieken Chroom , cascade-schudproeven

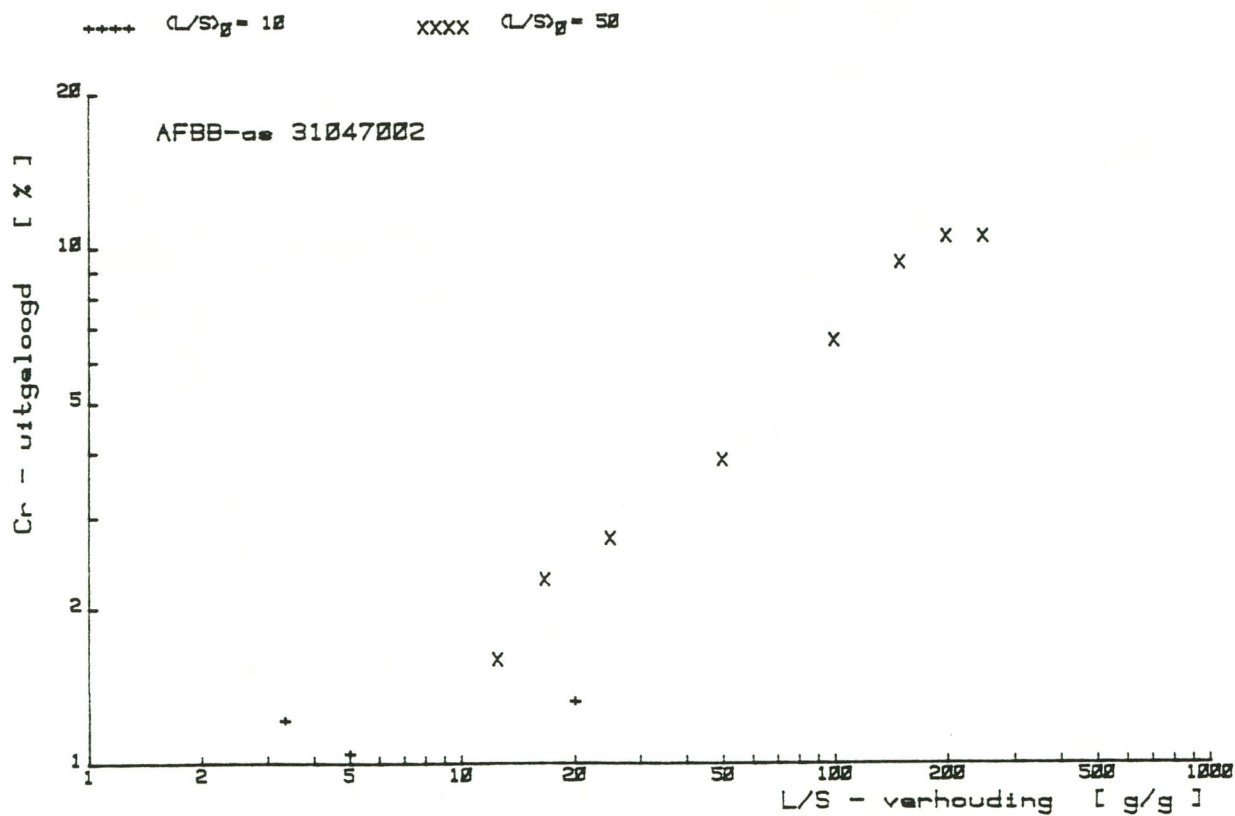
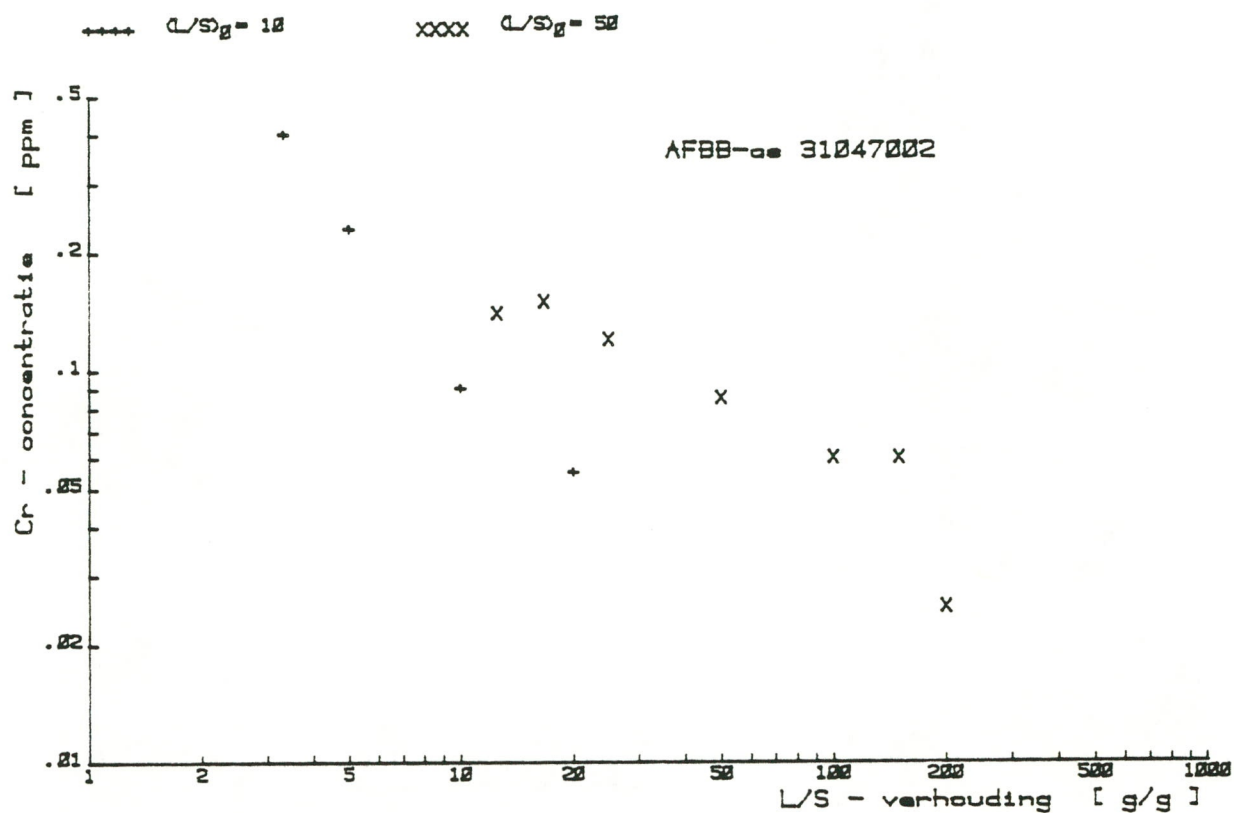


Fig. 5.5 : Uitloogkarakteristieken Mangaan , cascade-schudproeven

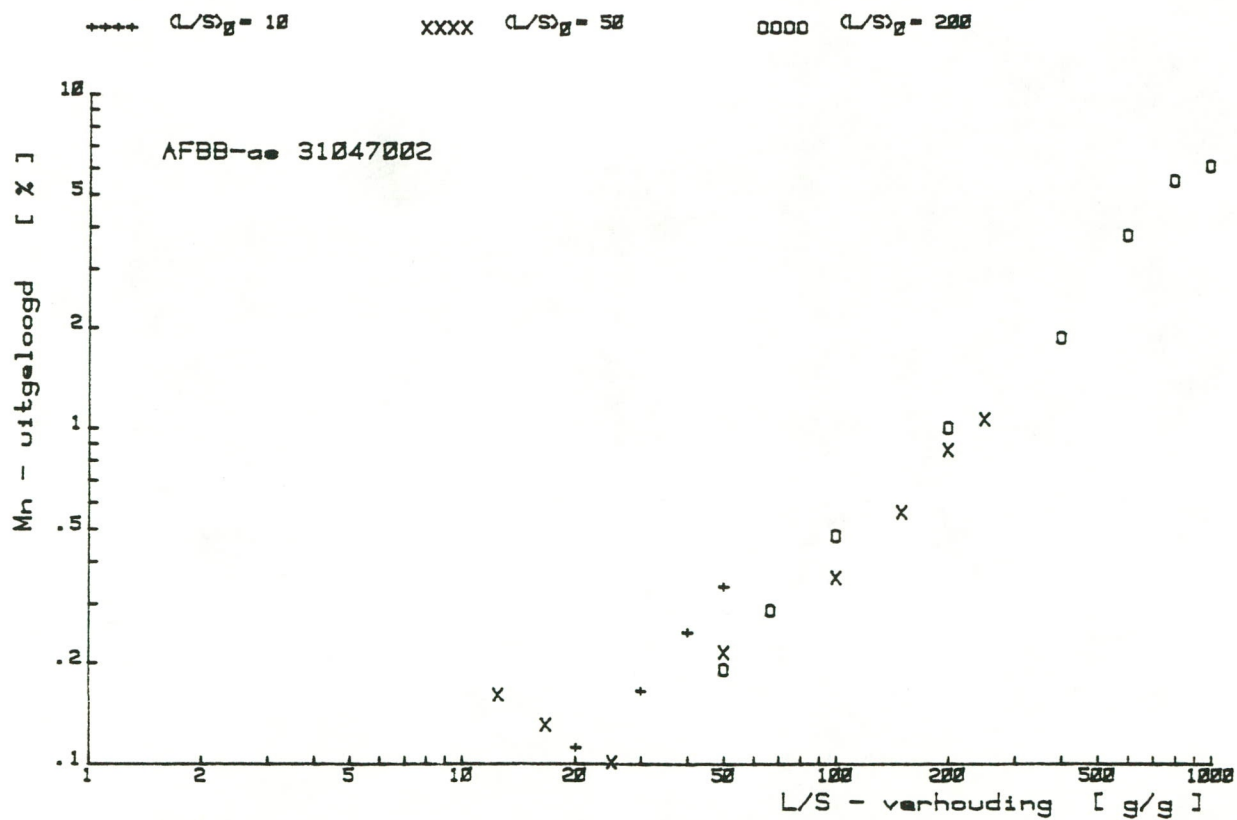
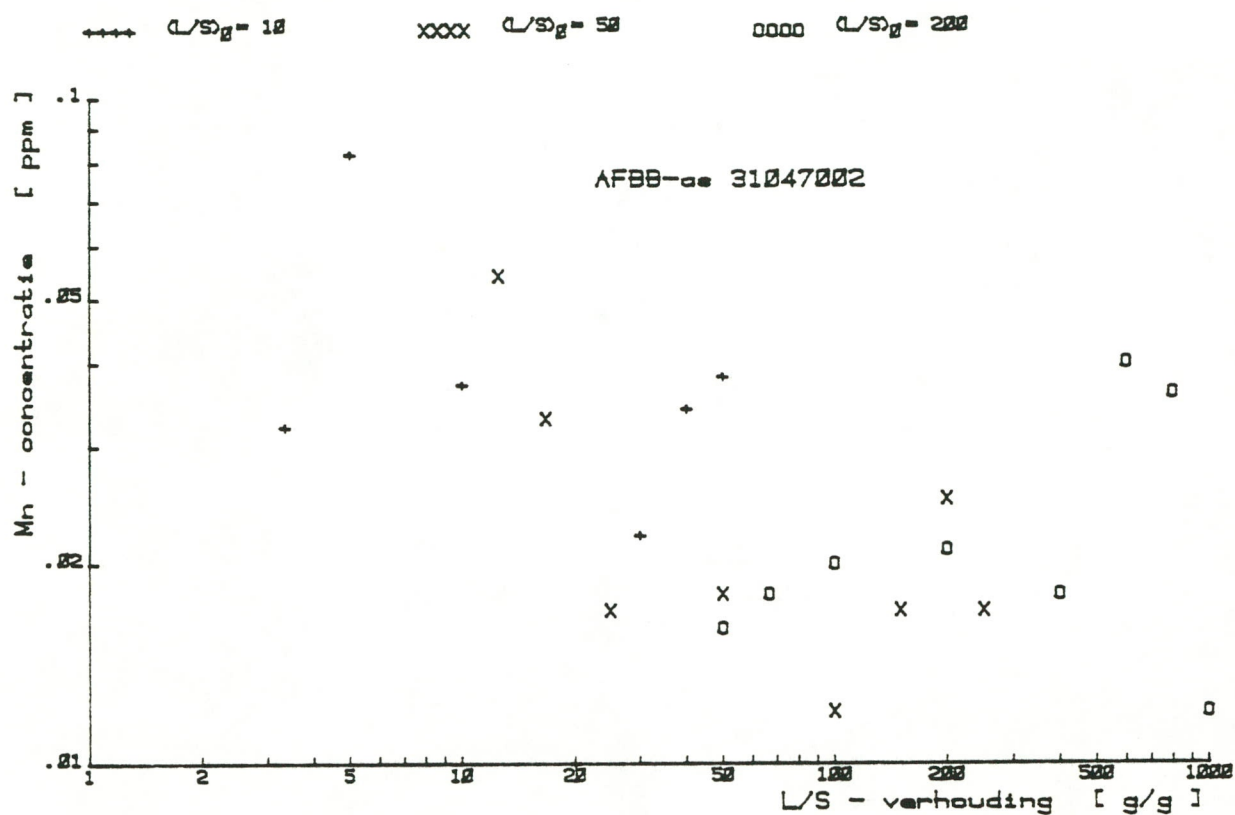


Fig. 5.6 : Uitloogkarakteristieken Molybdeen , cascade-schudproeven

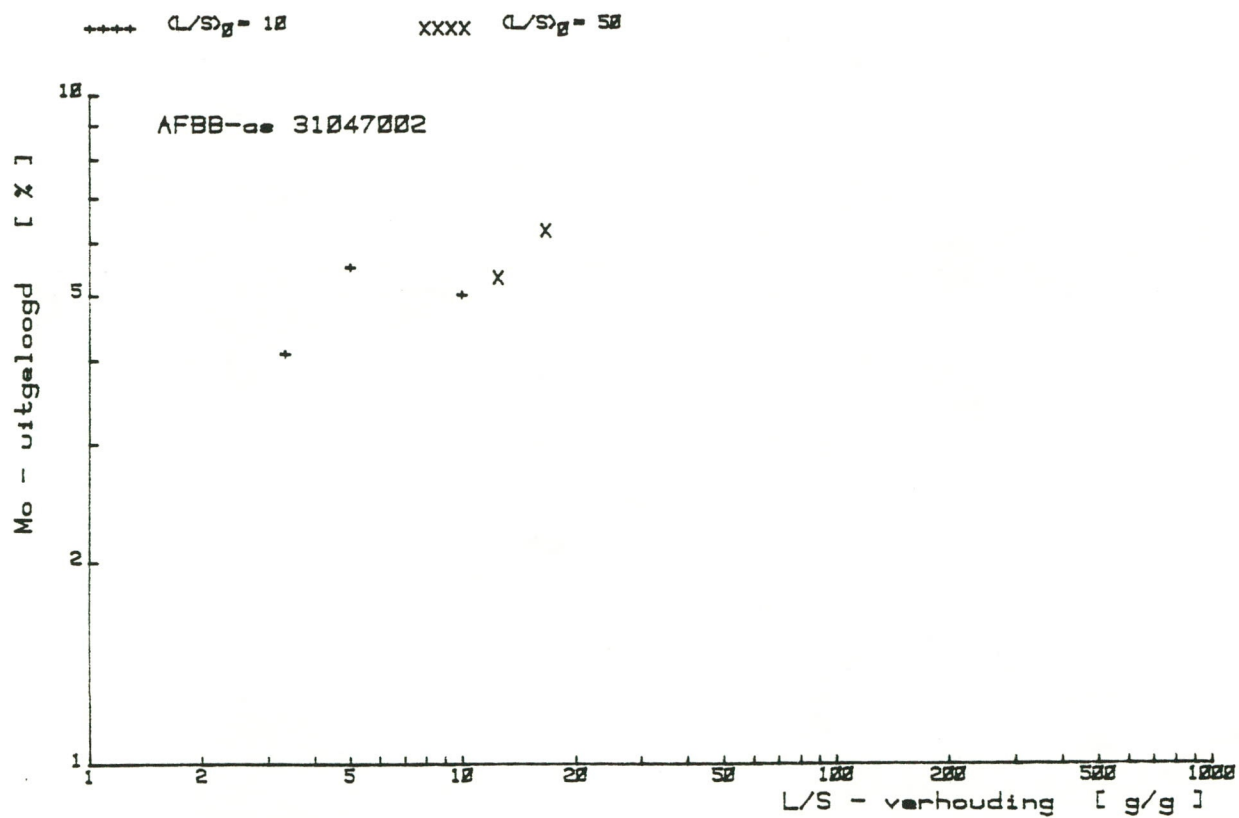
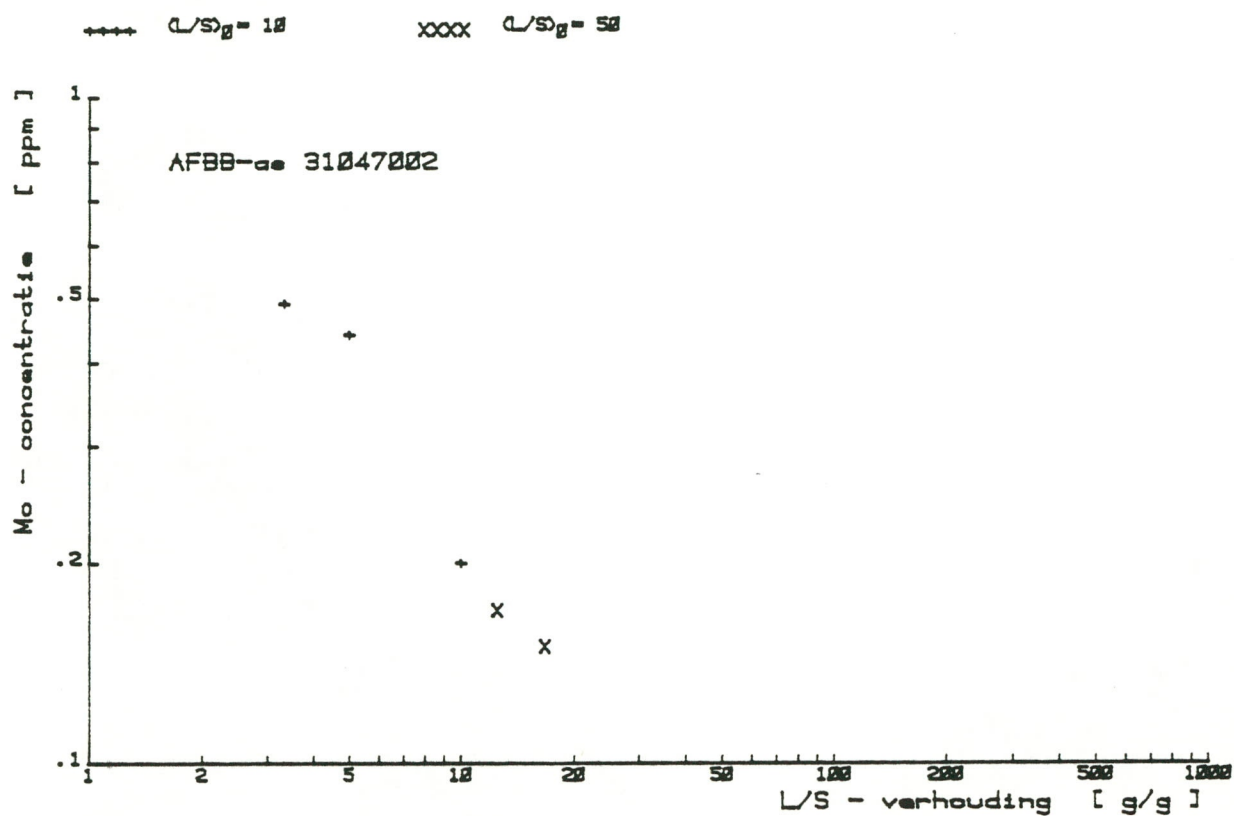
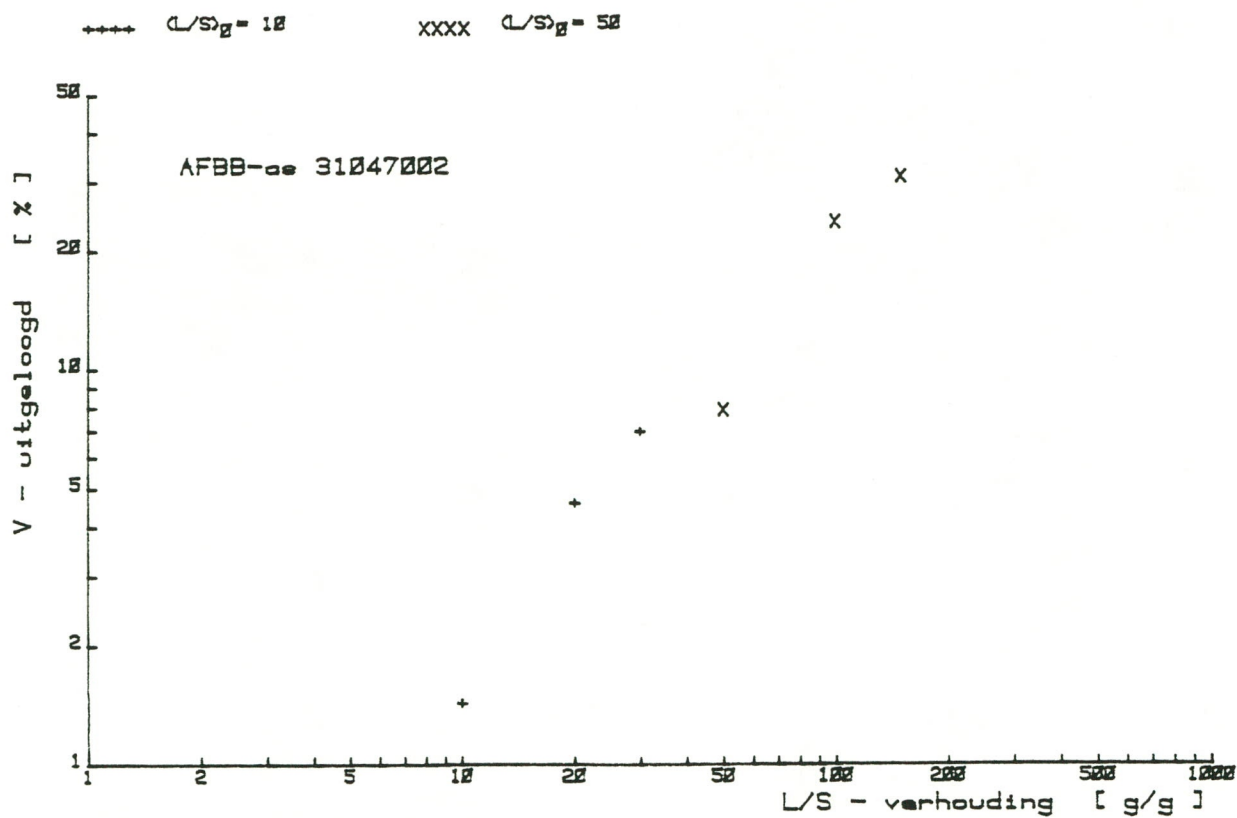
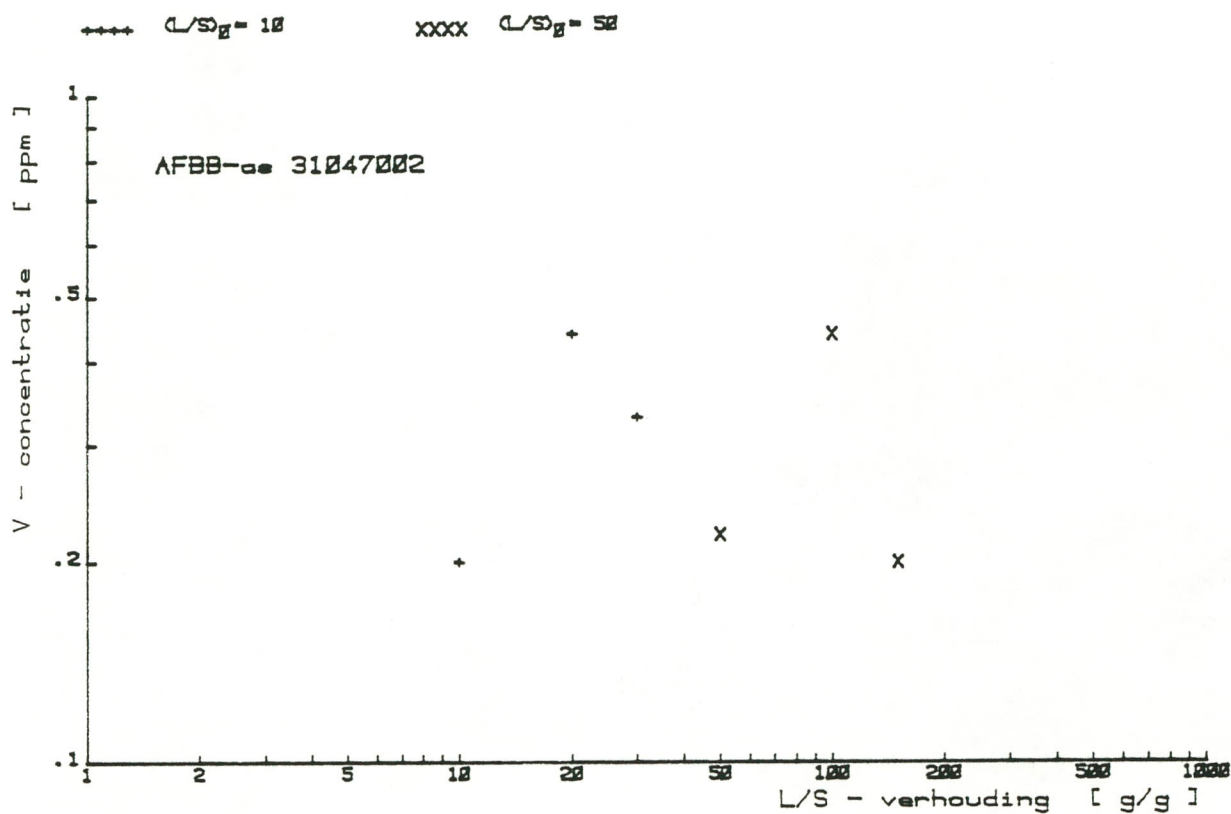


Fig. 5.7 : Uitloogkarakteristieken Vanadium , cascade-schudproeven



BIJLAGE VI

Resultaten cascade-schudproeven met PCC-as.

Figuur 6.1 Uitloogkarakteristieken Calcium

"	6.2	"	Kalium
"	6.3	"	Arseen
"	6.4	"	Chroom
"	6.5	"	Molybdeen
"	6.6	"	Vanadium

Fig. 6.1 : Uitloogkarakteristieken Calcium , cascade-schudproeven

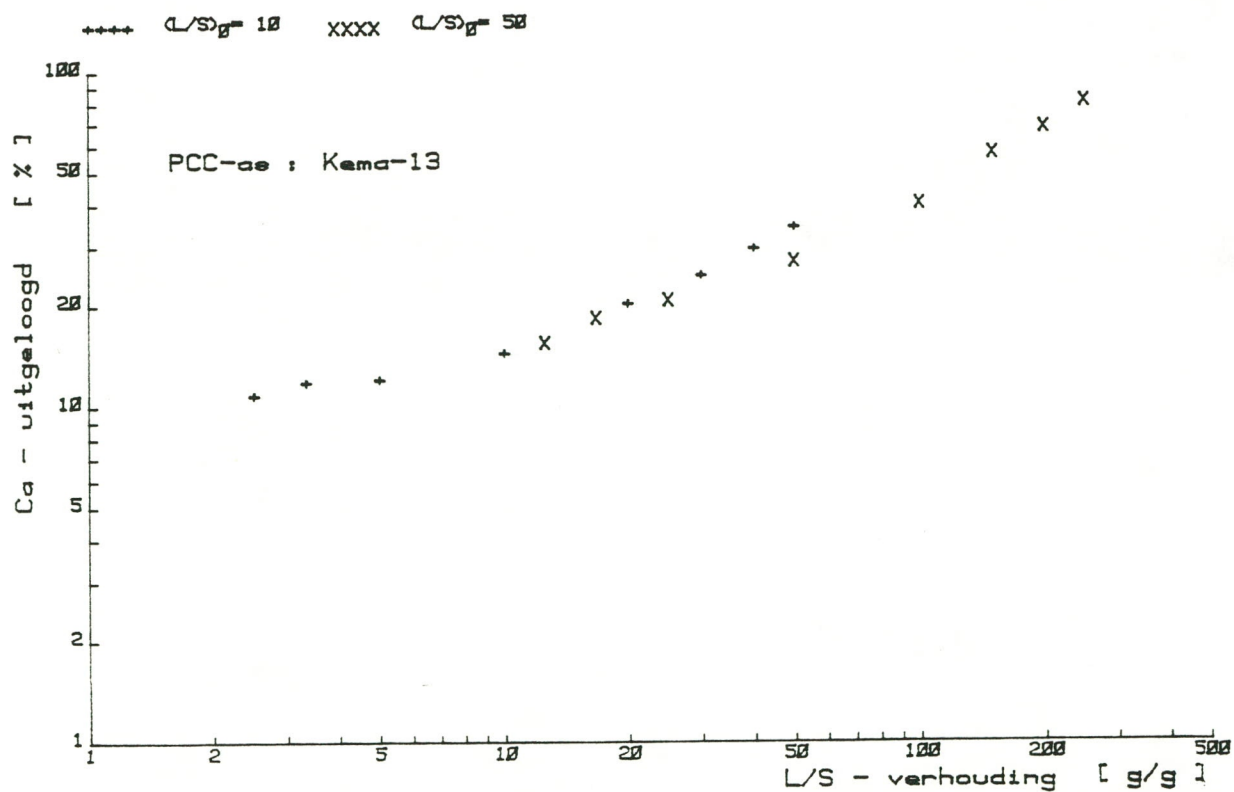
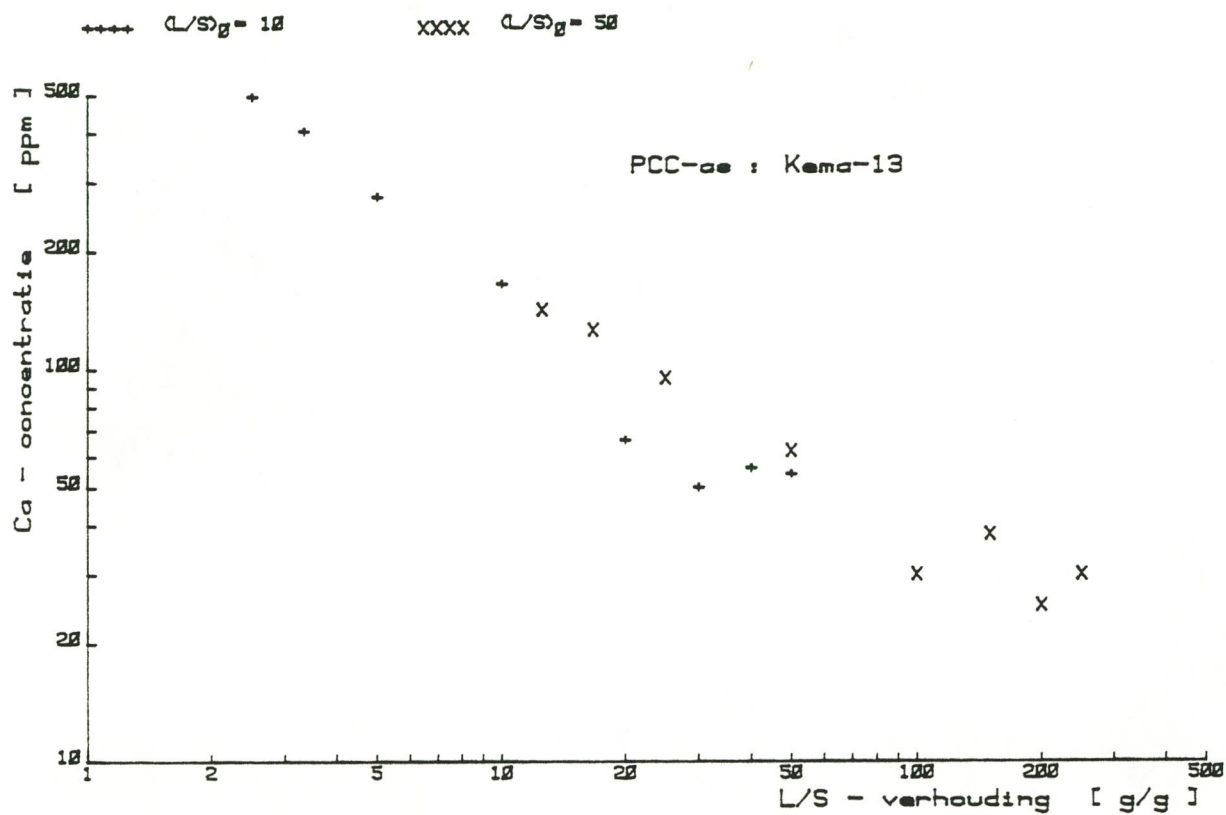


Fig. 6.2 : Uitloogkarakteristieken Kalium , cascade-schudproeven

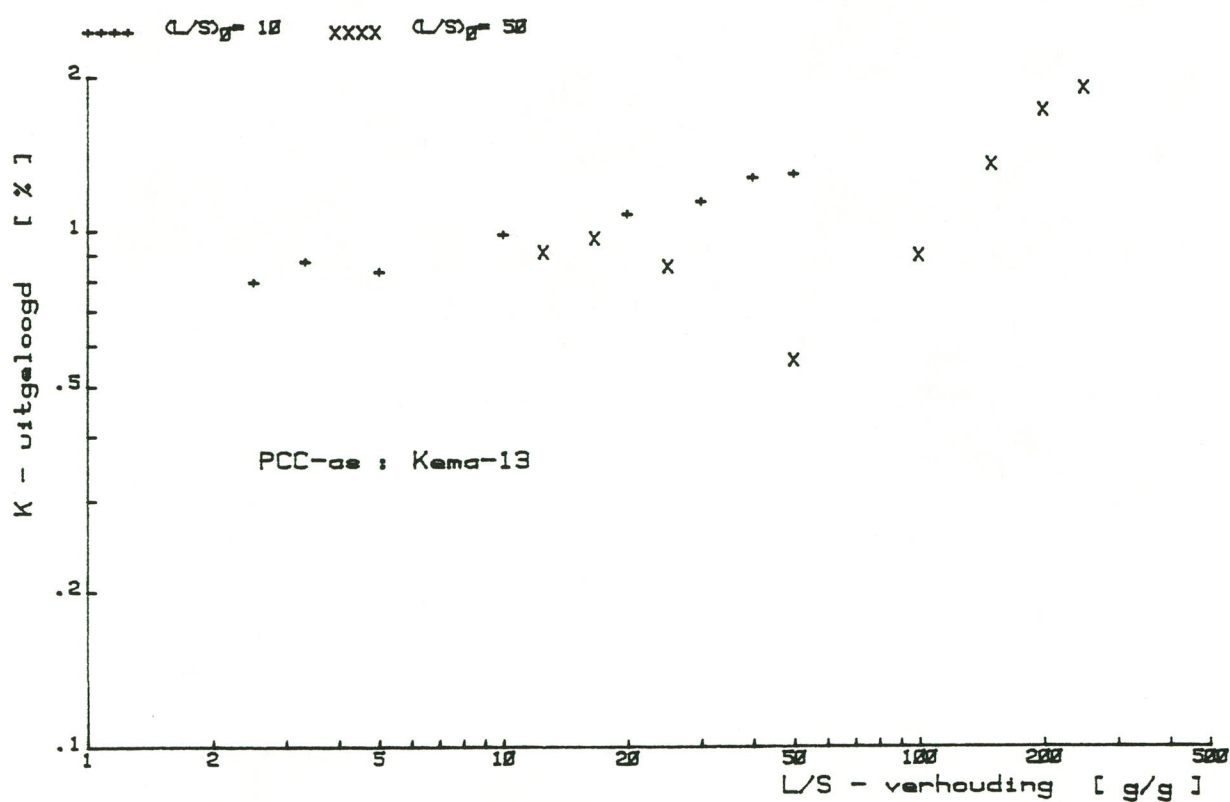
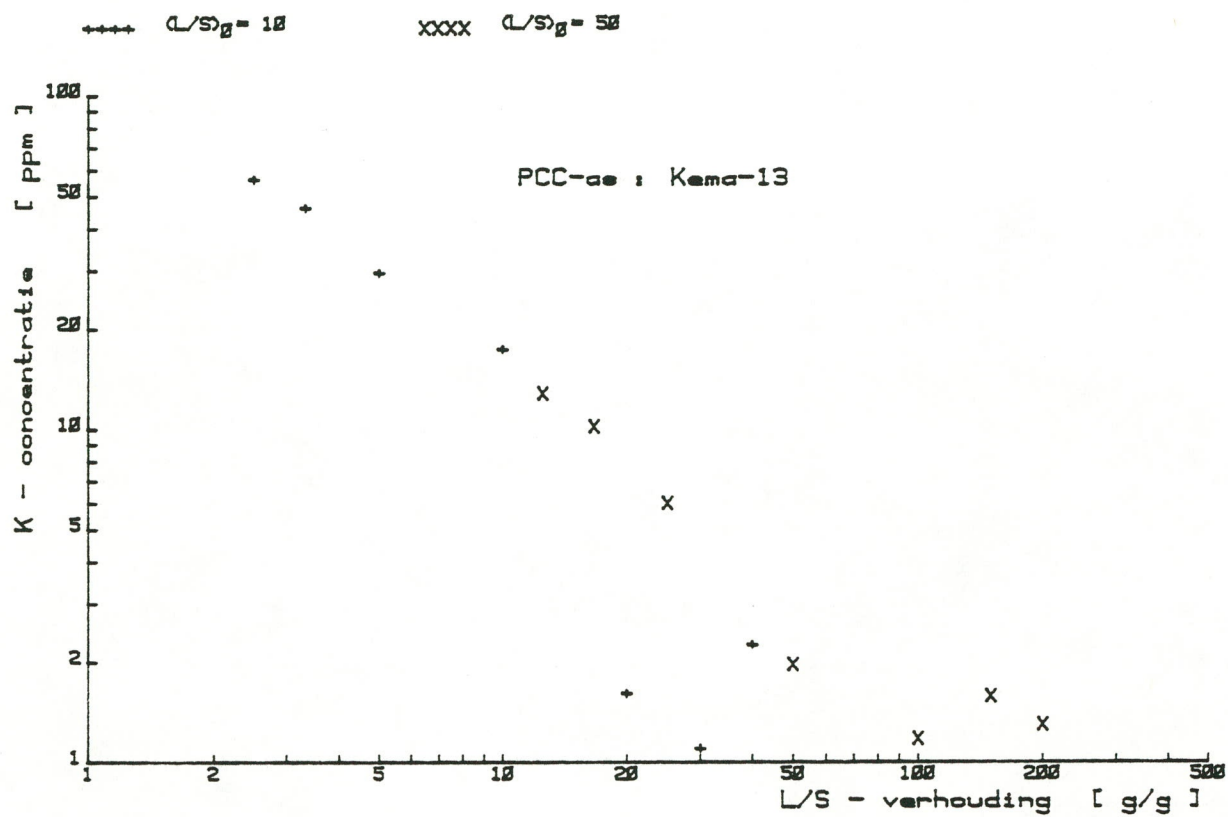


Fig. 6.3 : Uitloogkarakteristieken Arseen , cascade-schudproeven

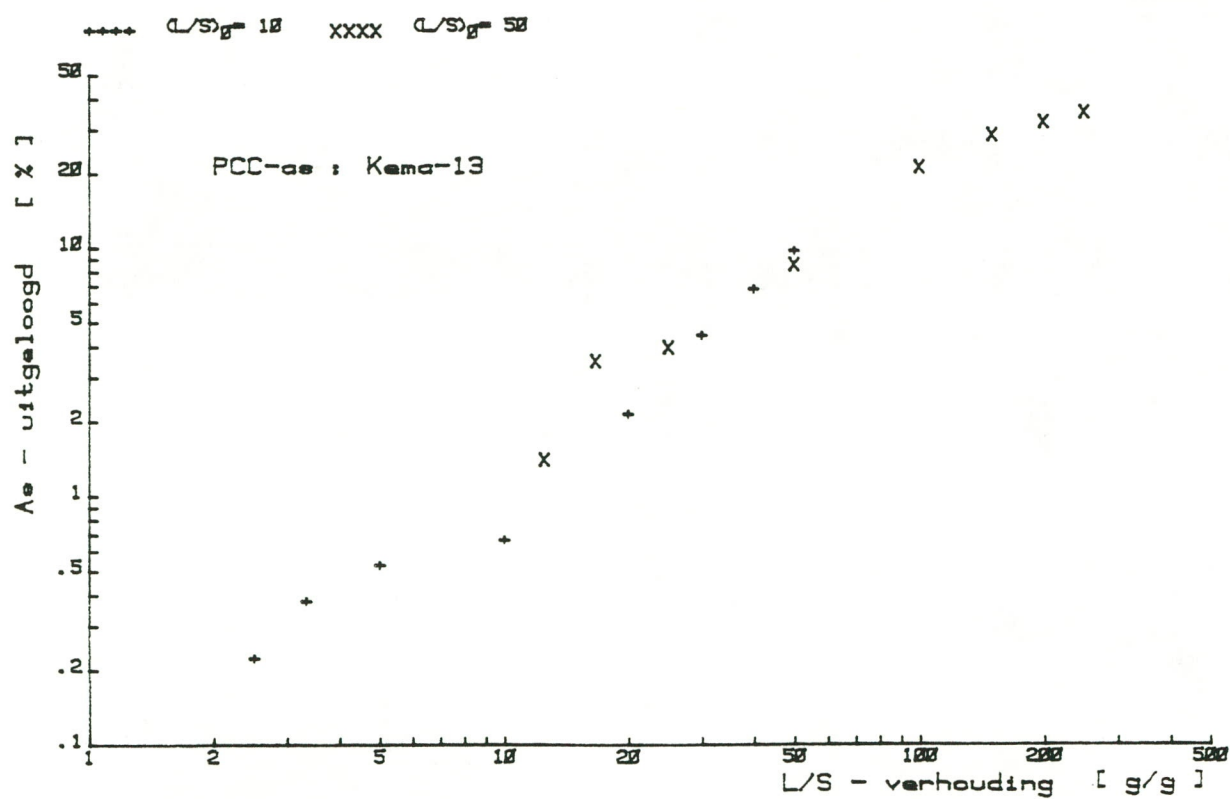
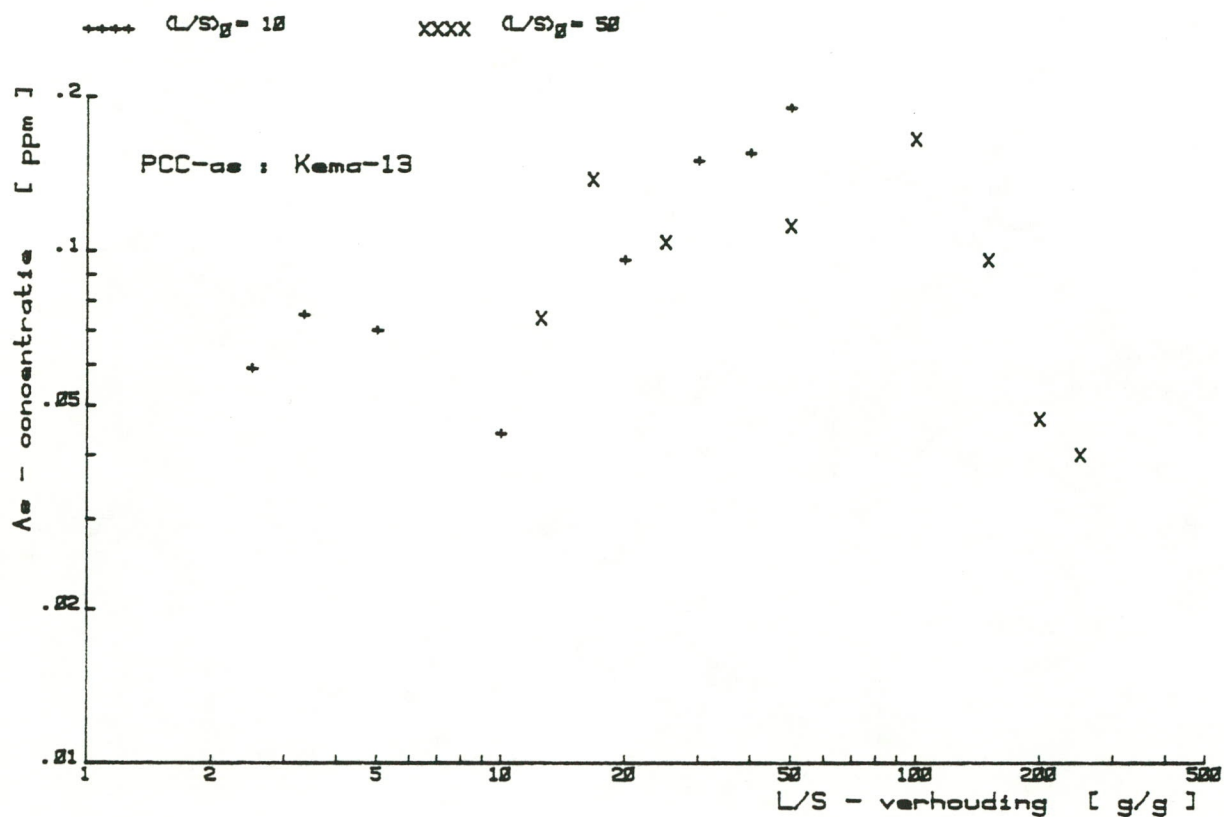


Fig. 6.4 : Uitloogkarakteristieken Chroom , cascade-schudproeven

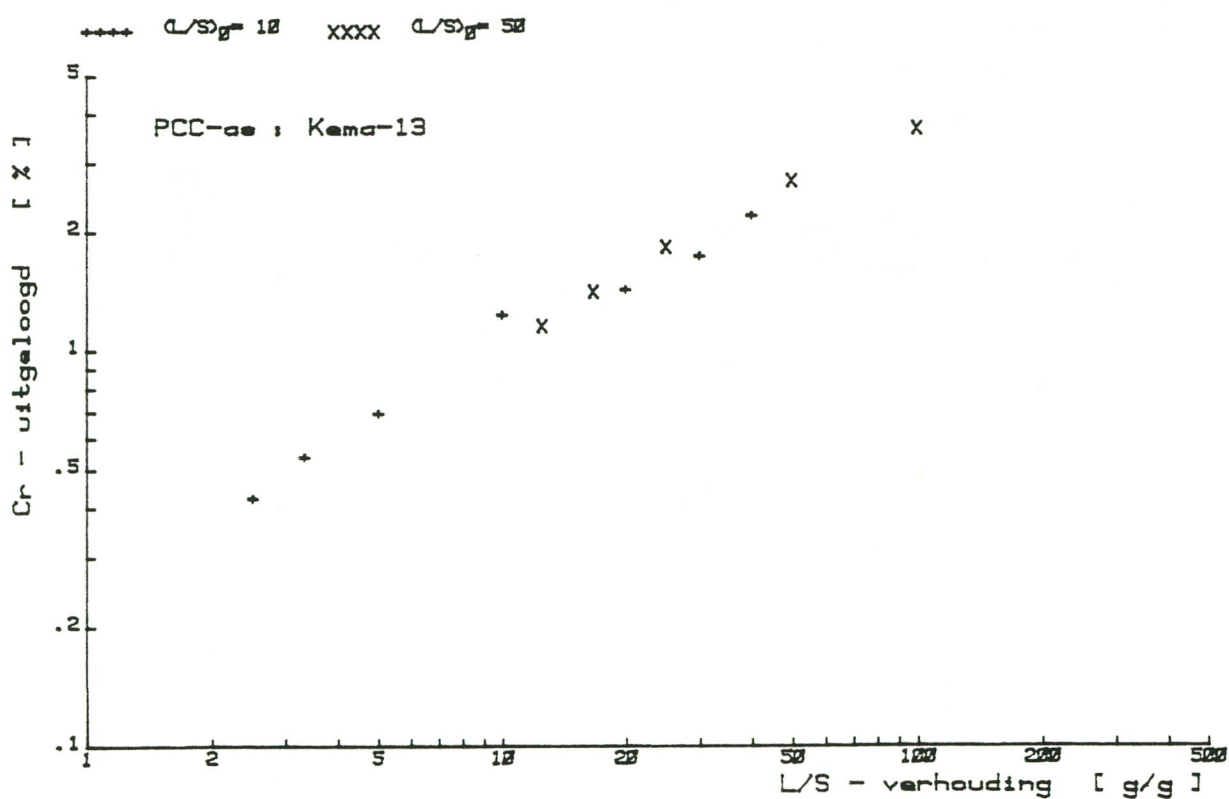
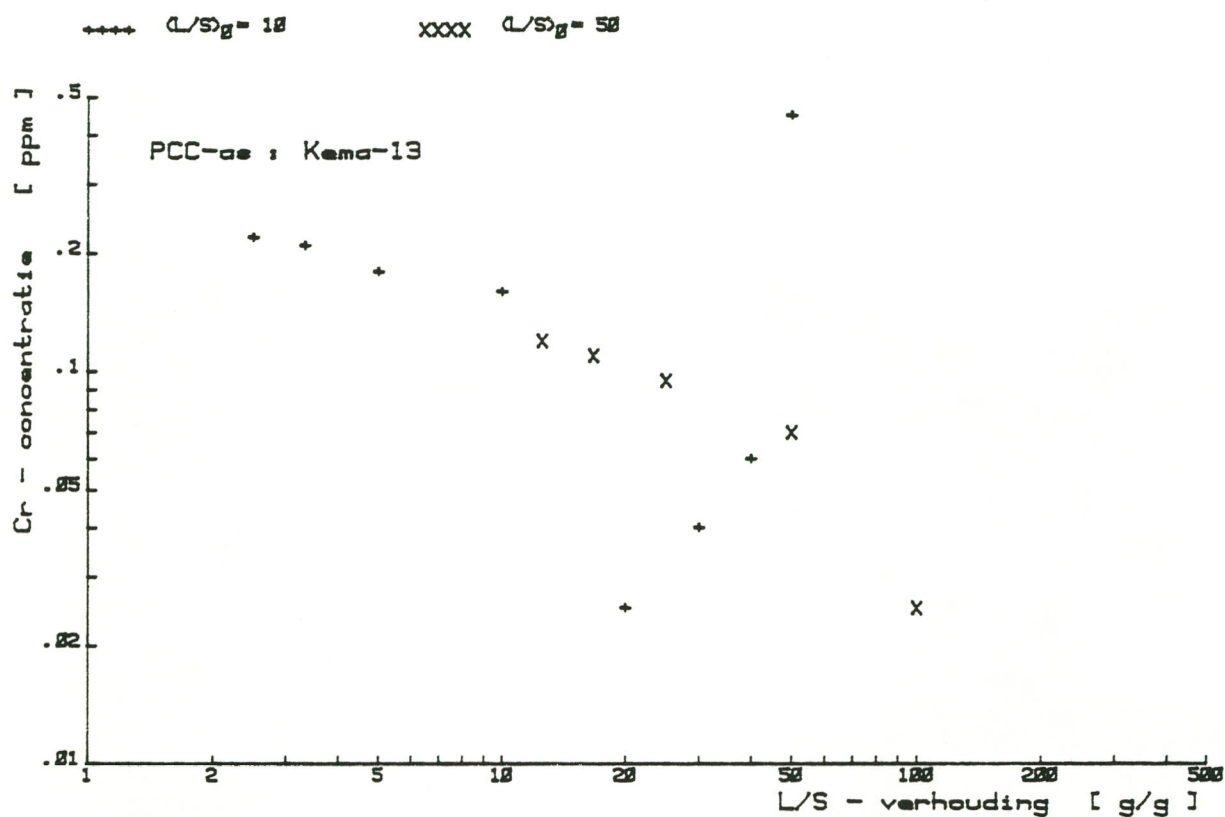


Fig. 6.5 : Uitloogkarakteristieken Molybdeen , cascade-schudproeven

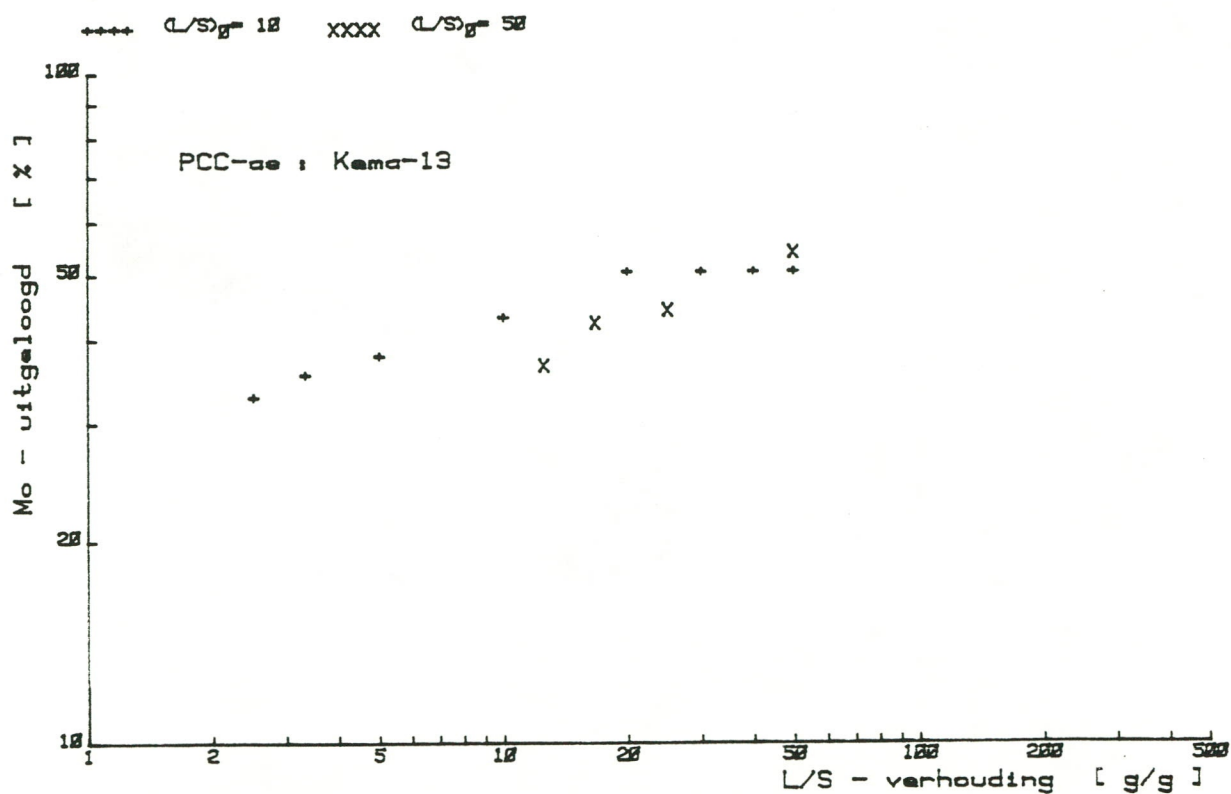
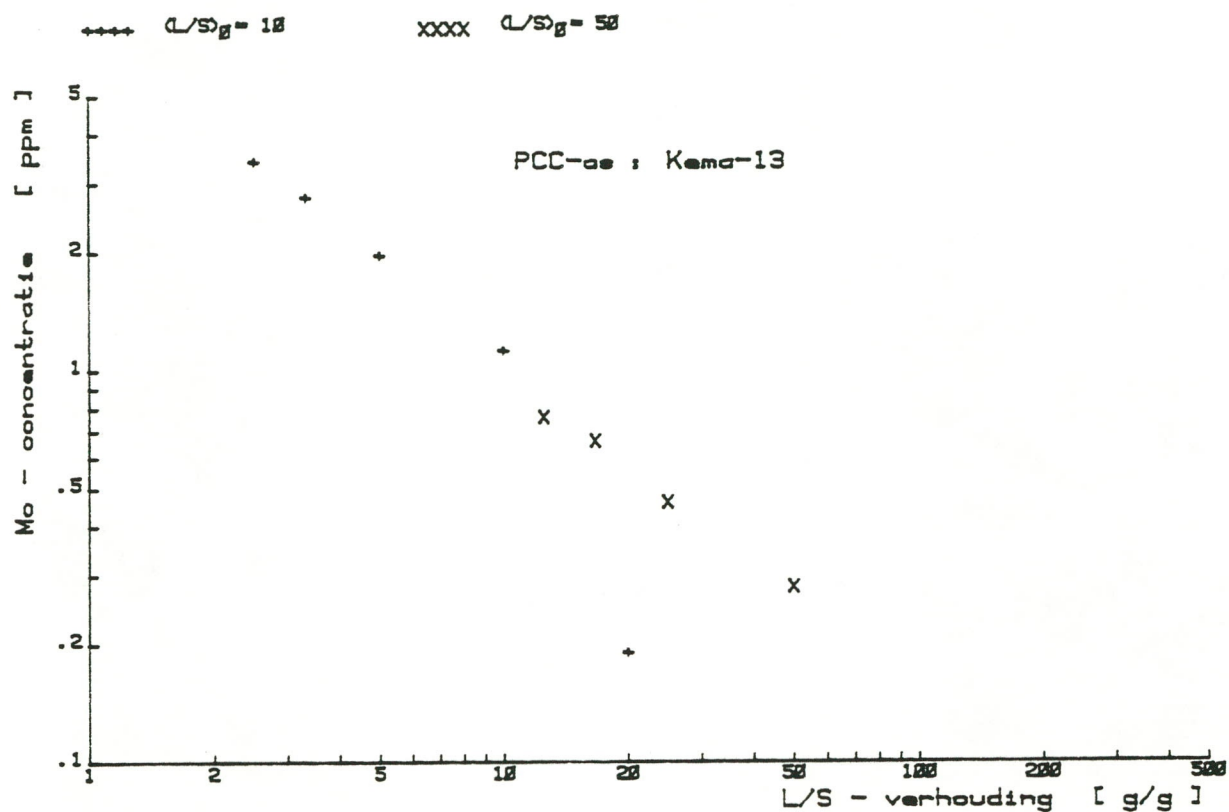
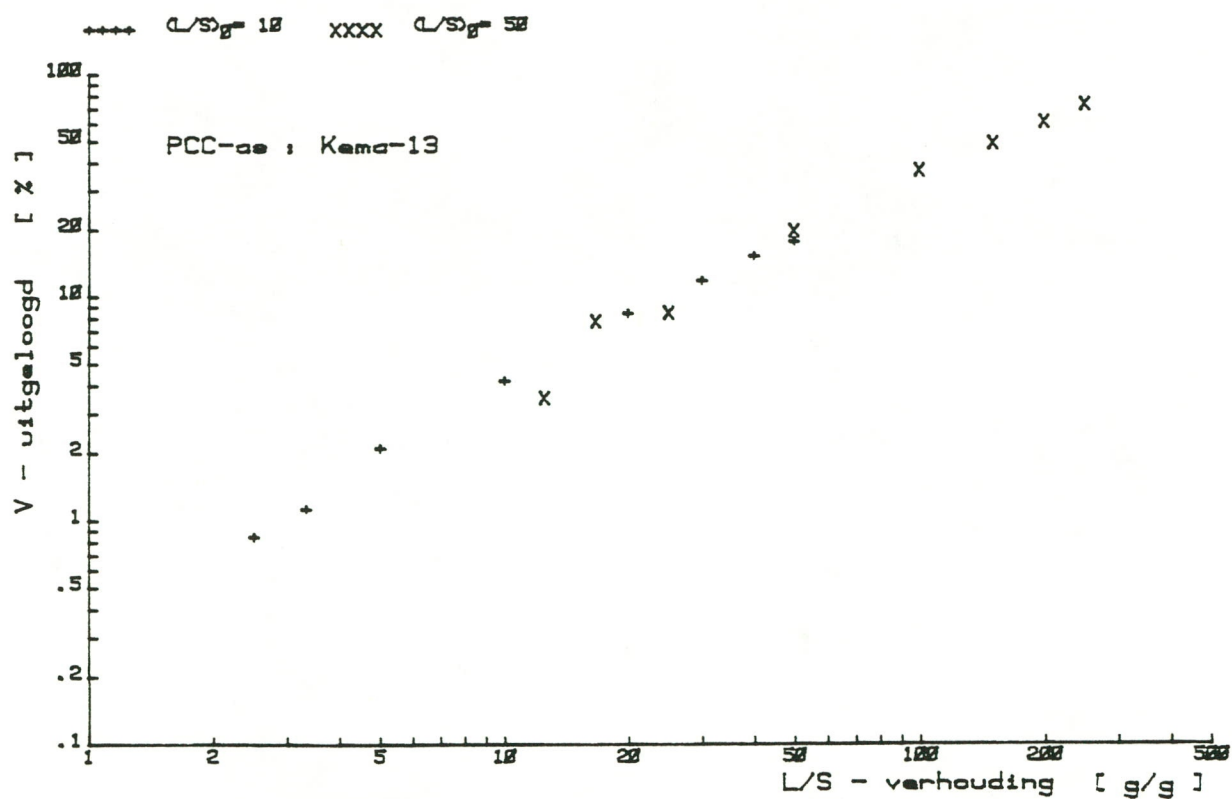
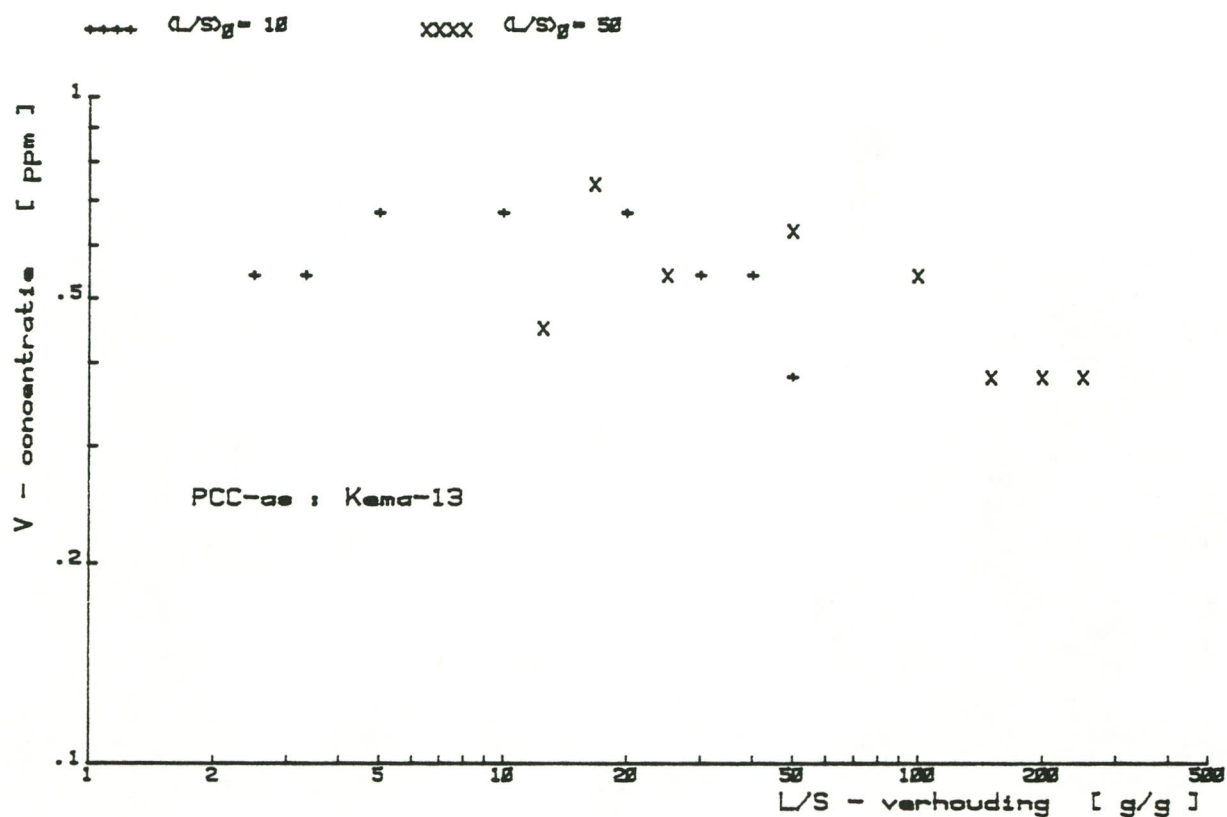


Fig. 6.6 : Uitloogkarakteristieken Vanadium , cascade-schudproeven



BIJLAGE VII

Resultaten pH-staat proeven met AFBC-as.

Tabel 7.1 Overzicht van de condities bij de uitgevoerde pH-staat proeven.

Tabel 7.2 Eluaatconcentraties pH-staat proeven bij verschillende pH, L/S-verhouding en contacttijd in ppm.

Tabel 7.3 Uitloogpercentages pH-staat proeven bij verschillende pH, L/S-verhouding en contacttijd in %.

Figuur 7.1 Verband tussen L/S-verhouding en uitloogpercentage.

PROEF	L/S	zuursterkte	tijdsduur	zuurverbruik	eind pH
-	g/g	M	uur	mmol/g as	-
1	20	6,0	6	0,98	4,0
2	20	6,0	16	1,02	4,0
3	100	6,0	6	1,05	4,0
4	100	6,0	16	1,12	4,0
5	500	1,0	6	1,55	4,0
6	500	1,0	16	1,55	4,0
7	100	6,0	6	1,54	3,0
8	100	1,0	6	0,97	5,0

Tabel 7.1: Conditie pH-staat proeven

concentratie in eluaat					
	L/S-verhouding	pH 3 (6 u.)	pH 4 (6 u.)	pH 4 (16 u.)	pH 5 (6 u.)
Component	g/g	ppm	ppm	ppm	ppm
Calcium	20		580	490	
	100	620	750	750	500
	500		165	140	
Kalium	20		17,5	21,0	
	100	10,3	5,8	6,3	5,5
	500		3,9	7,6	
Arseen	20		0,008	0,002	
	100	0,045	0,006	0,002	<0,002
	500		0,004	0,003	
Chroom	20		0,098	0,066	
	100	0,060	0,039	<0,025	<0,025
	500		<0,025	<0,025	
Koper	20		0,110	0,110	
	100	0,160	0,065	0,040	0,035
	500		0,040	0,050	
Mangaan	20		8,0	8,08	
	100	1,76	1,58	1,56	0,85
	500		0,37	0,33	
Lood	20		0,42	0,23	
	100	0,21	<0,05	<0,05	0,16
	500		0,09	0,10	
Zink	20		1,03	1,00	
	100	0,35	0,37	0,29	0,17
	500		0,11	0,09	

Tabel 7.2: Eluaatconcentraties pH-staat proeven bij verschillende pH, L/S-verhouding en contacttijd in ppm.

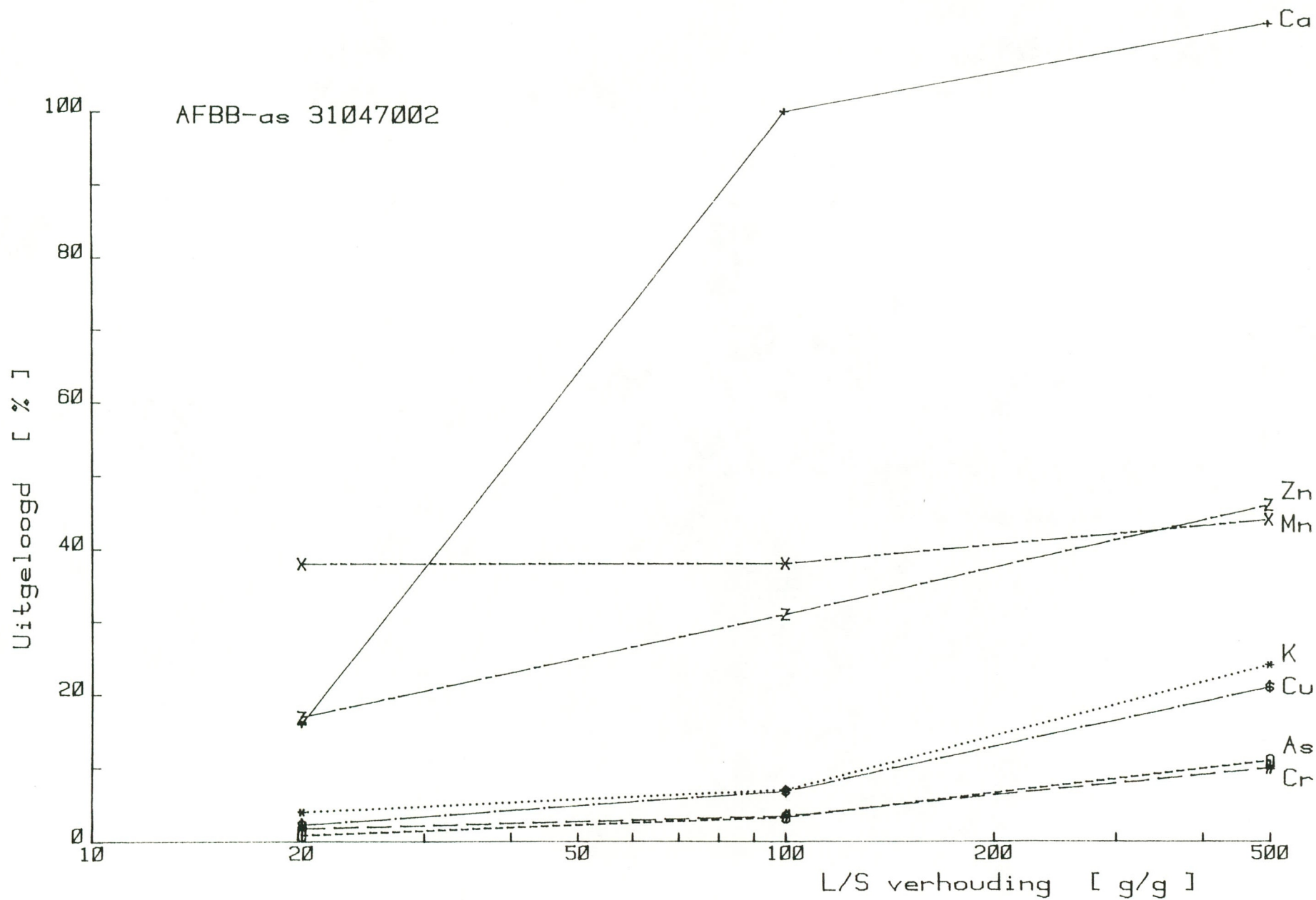
Uitgeloogd uit AFBB-as 31047002

L/S-verhouding		pH 3 (6 u.)	pH 4 (6 u.)	pH 4 (16 u.)	pH 5 (6 u.)
Component	g/g	%	%	%	%
Calium	20	-	16	13	-
	100	84	101*	101*	68
	500	-	112*	95	-
Kalium	20	-	4	5	-
	100	13	7	8	7
	500	-	24	48	-
Arseen	20	-	0,9	0,2	-
	100	25	3,3	1,1	<1
	500	-	11	8	-
Chroom	20	-	1,8	1,2	-
	100	5,5	3,5	<2	<2
	500	-	<10	<10	-
Koper	20	-	2,3	2,3	-
	100	17	6,8	4,2	3,7
	500	-	21	26	-
Mangaan	20	-	38	38	-
	100	42	38	37	20
	500	-	44	39	-
Lood	20	-	7,3	4,0	-
	100	18	<4	<4	14
	500	-	39	44	-
Zink	20	-	17	17	-
	100	29	31	24	14
	500	-	46	38	-

Tabel 7.3: Uitloogpercentage pH-staat proeven bij verschillende pH, L/S-verhouding en contacttijd in procenten.

* %-uitgeloogd > 100% worden veroorzaakt door analyse-fouten (zie ook tabel 1.2)

Fig. 7.1 : Verband tussen L/S - verhouding en uitloospercentage
pH - staat proeven met AFBC - as



BIJLAGE VIII

- Figuur 8.1 Invloed van de kolomdiameter op de uitloogkarakteristieken van Ca, K, As en V voor AFBC-as.
- Figuur 8.2.1 Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven voor AFBC-as
8.2.2 idem.
- Figuur 8.3.1 Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven voor PCC-as
8.3.2 idem.
- Figuur 8.4.1 Vergelijking AFBC-as met PCC-as aan de hand van verband tussen L/S-verhouding en uitloogpercentage.
8.4.2 idem.
- Figuur 8.4.3 Vergelijking AFBC-as met PCC-as aan de hand van verband tussen L/S-verhouding en eluaatconcentratie.

Fig. 8.1 : Invloed kolomdiameter op uitloopkarakteristieken

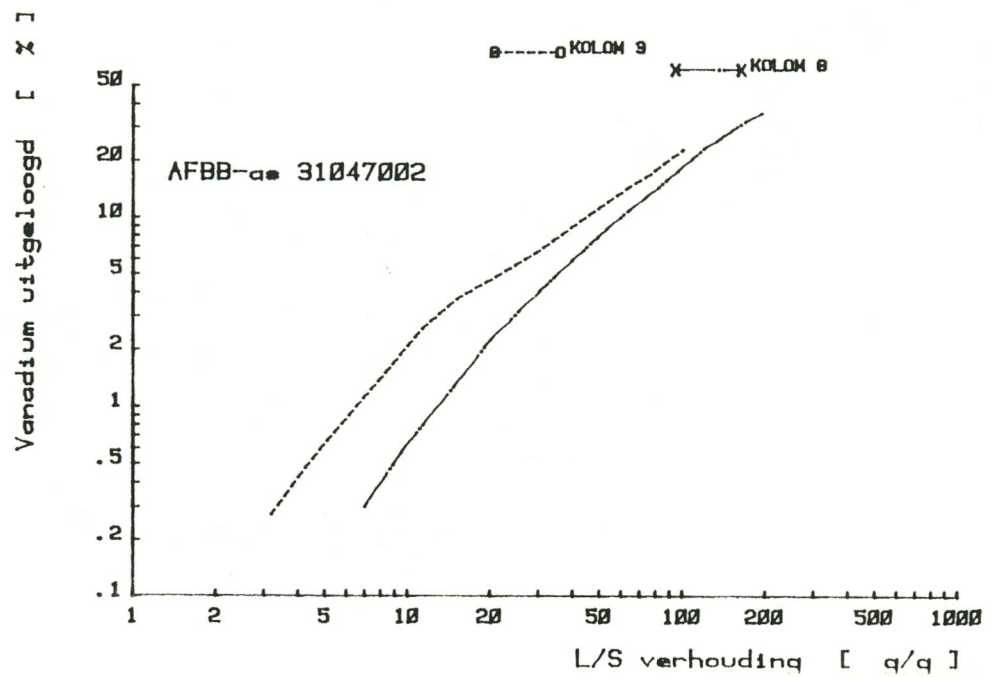
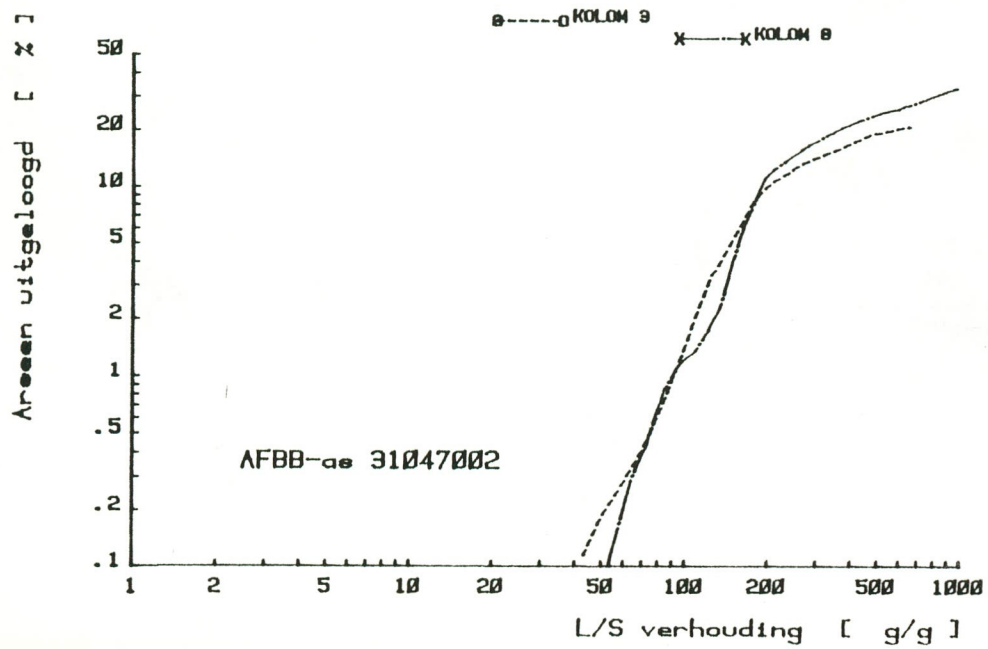
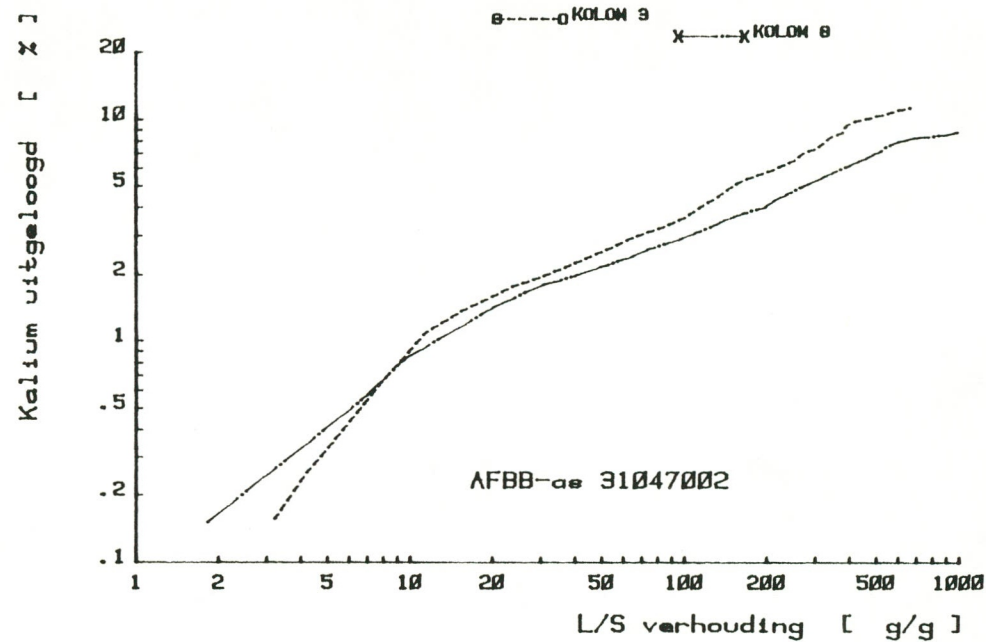
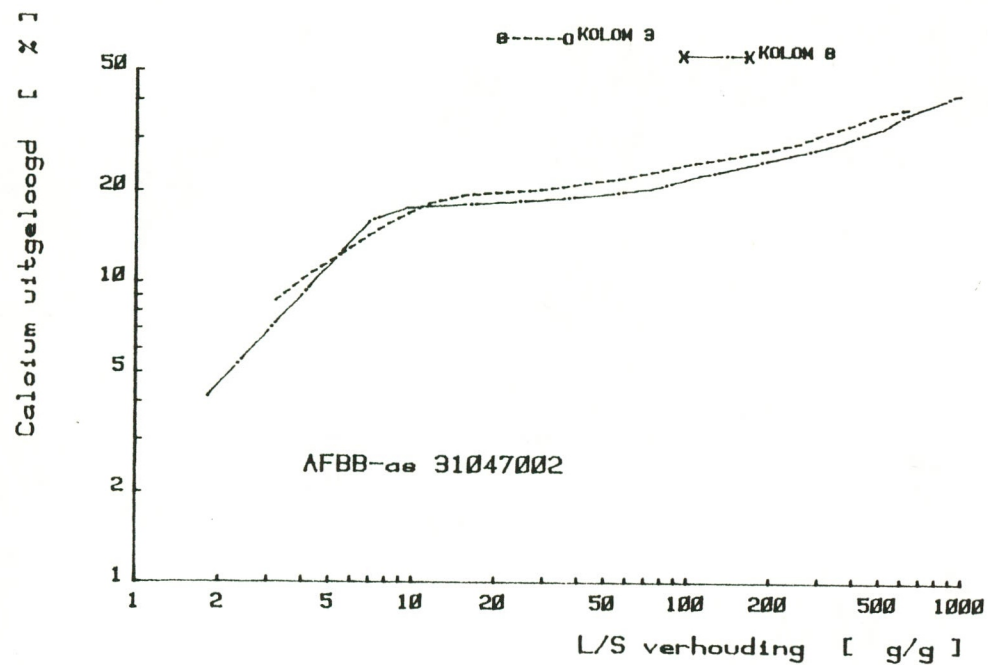
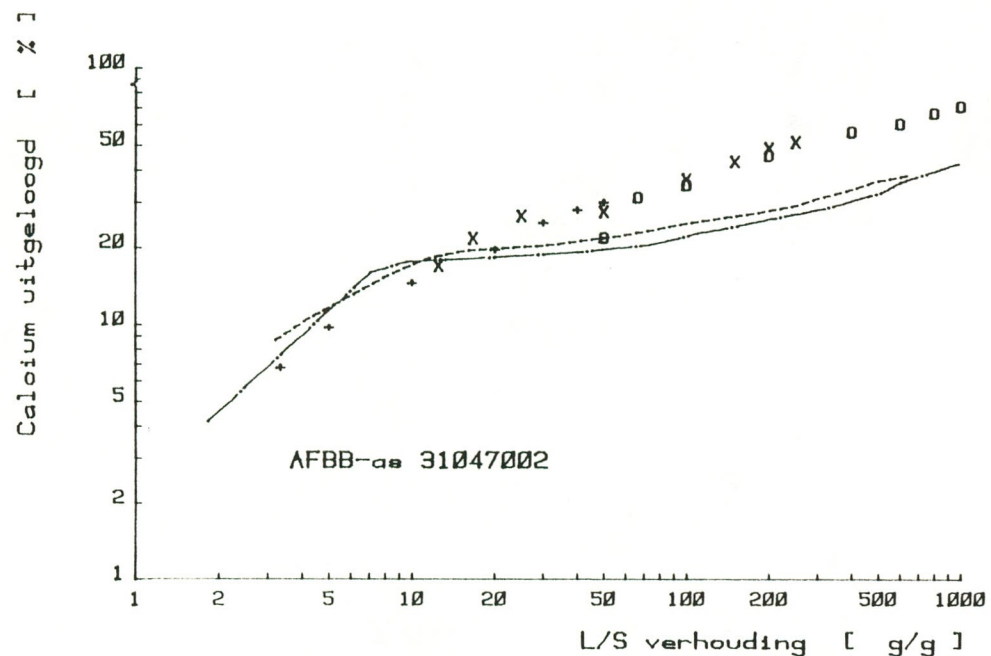


Fig. 8.2.1 : Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven voor AFBB - as



LEGENDE :

Cascade-schudproeven :

+++++ : $(L/S)_0 = 10 \text{ g/g}$.

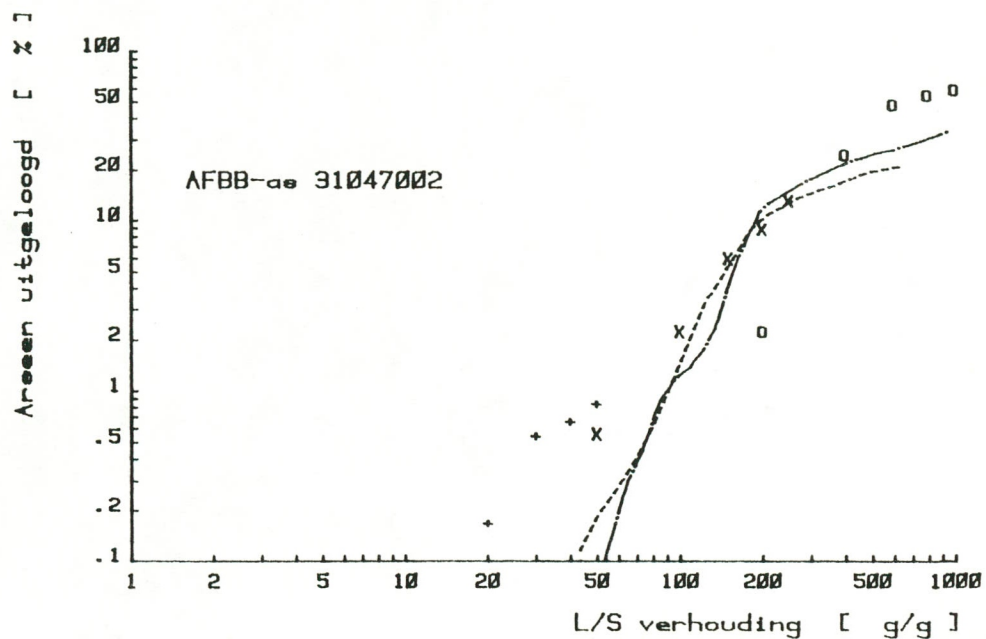
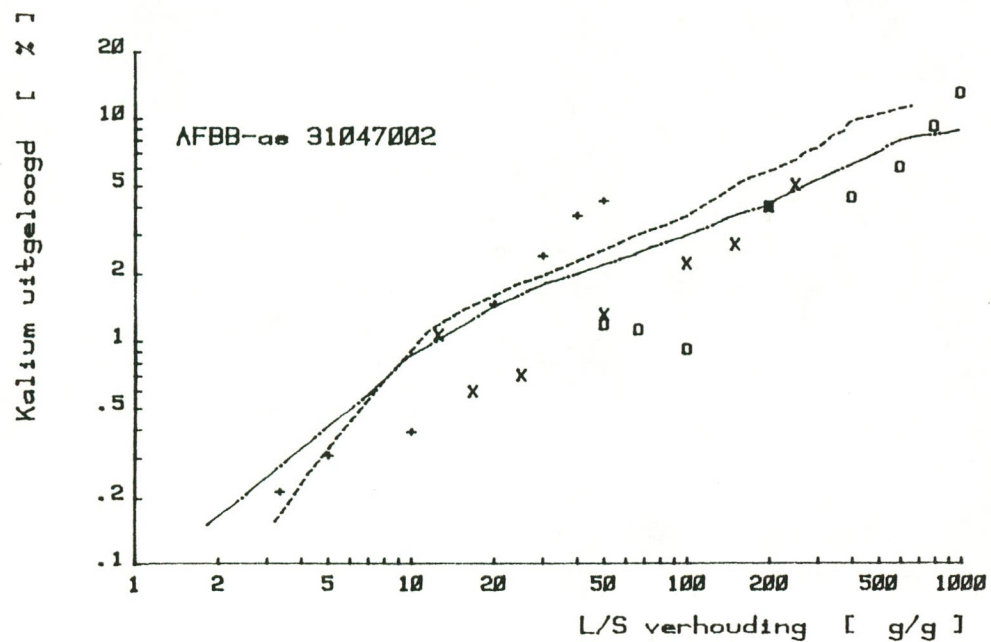
xxxxx : $(L/S)_0 = 50 \text{ g/g}$.

ooooo : $(L/S)_0 = 200 \text{ g/g}$.

Kolomproeven :

----- KOLOM 3 : DIAMETER : 5.0 CM.

————— KOLOM 8 : DIAMETER : 2.0 CM.



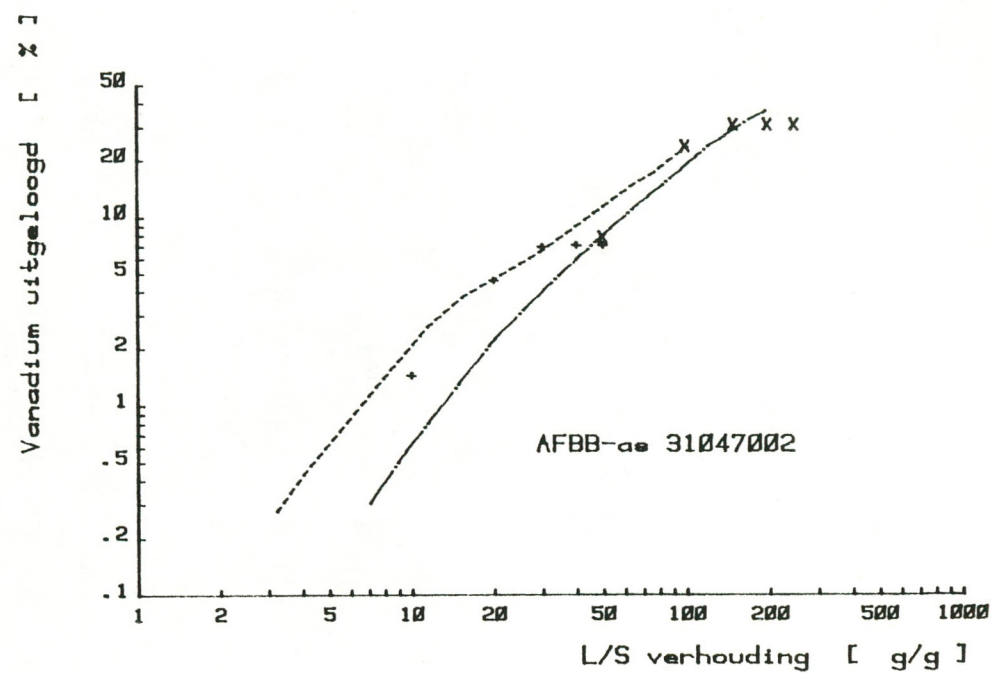
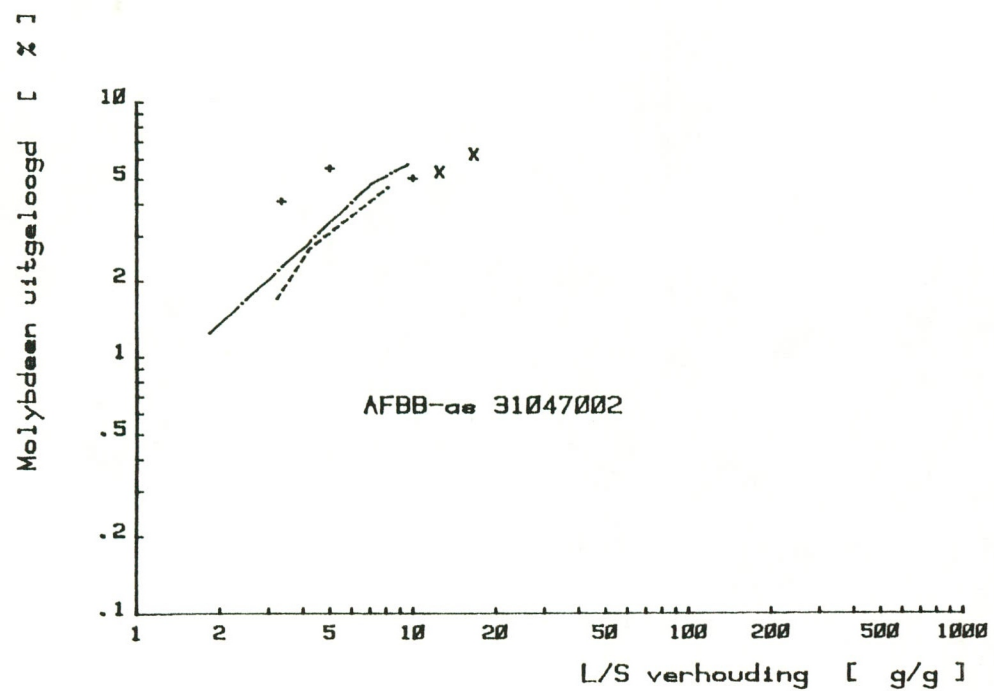
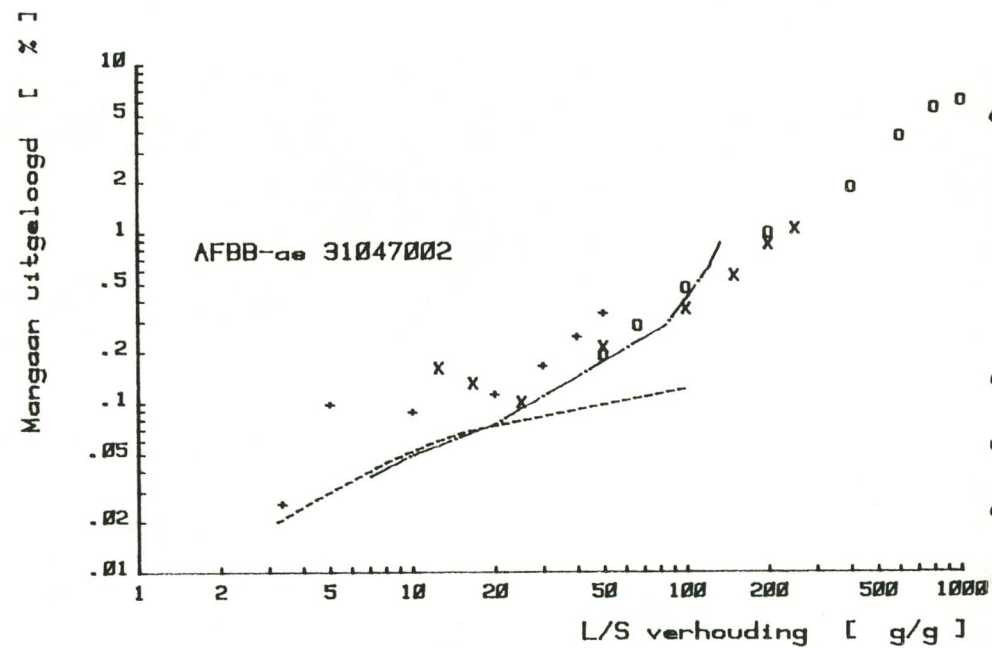
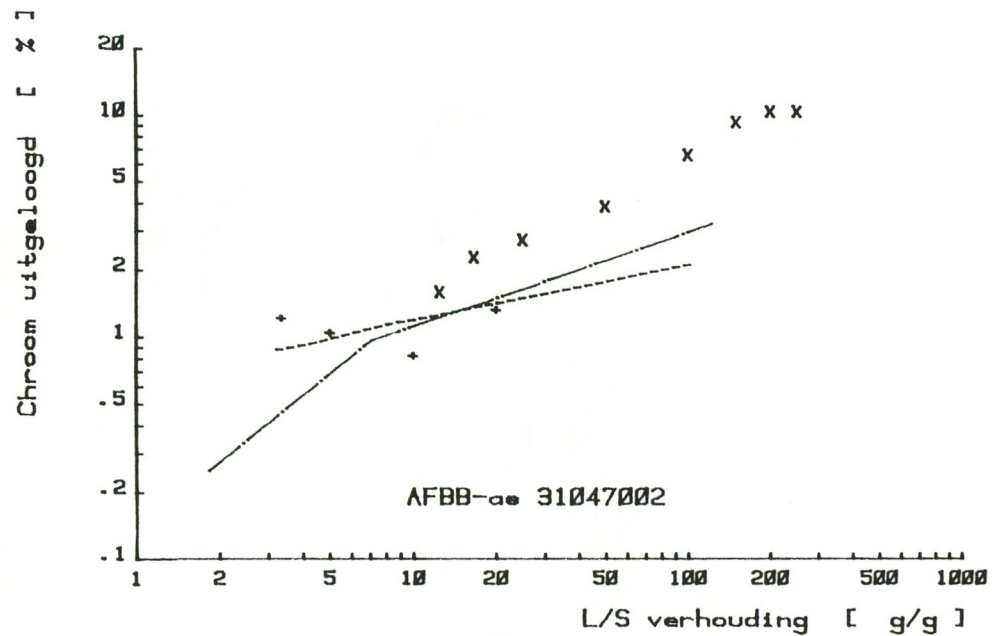
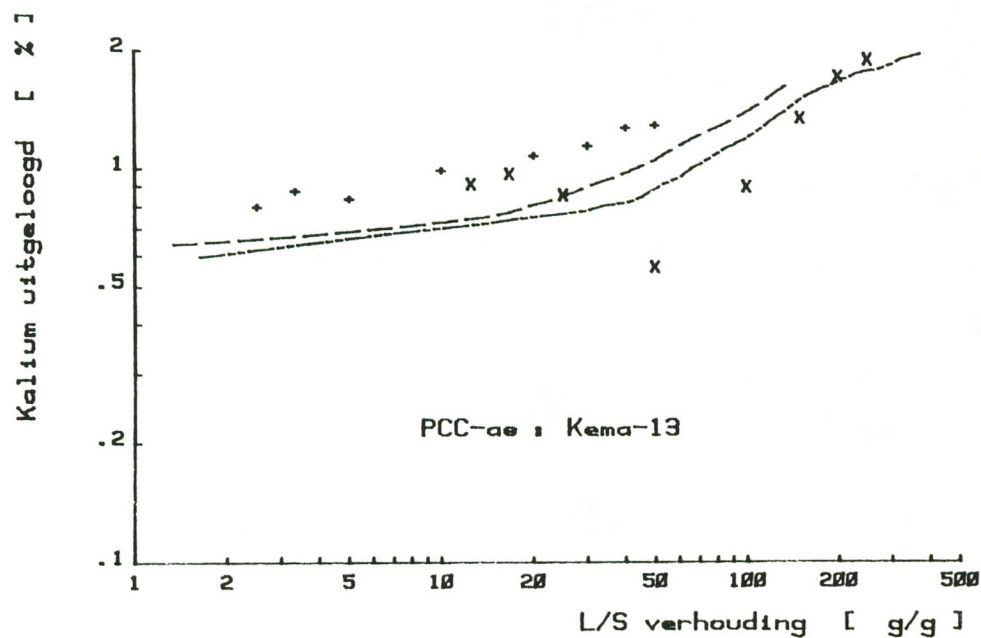
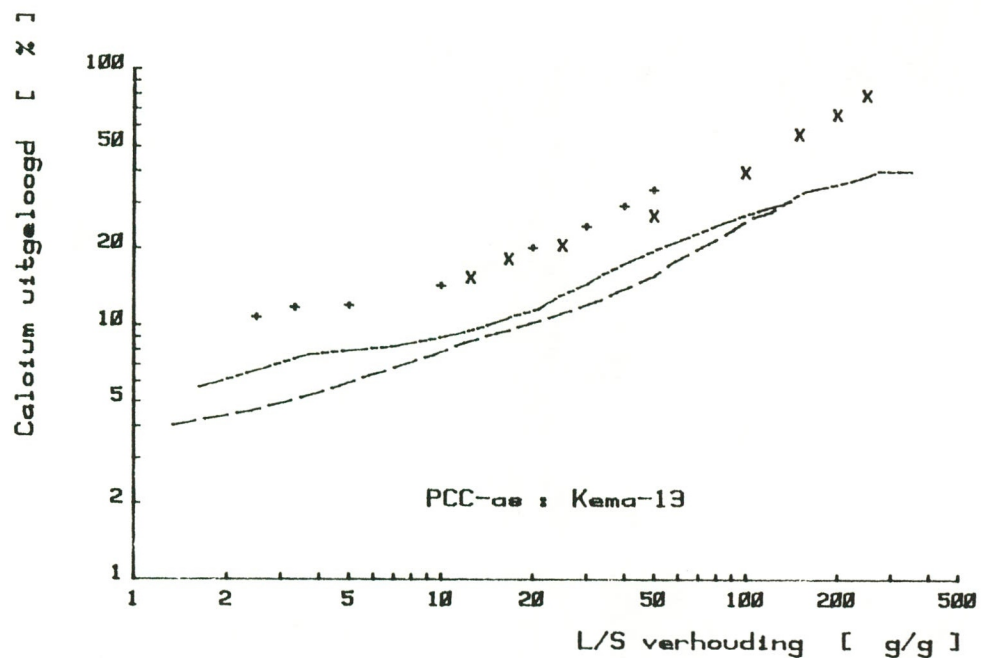


Fig. 8.2.2 : Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven voor AFBC - as

Fig. 8.3.1 : Vergelijking kolom- en cascade-schudproeven voor PCC - as



LEGENDE :

Cascade-schudproeven :

+++++ : $(L/S)_0 = 10 \text{ g/g}$.

xxxxx : $(L/S)_0 = 50 \text{ g/g}$.

Kolomproeven :

----- : KOLOM 9 : DIAMETER : 5.0 CM.

----- : KOLOM 10 : DIAMETER : 2.0 CM.

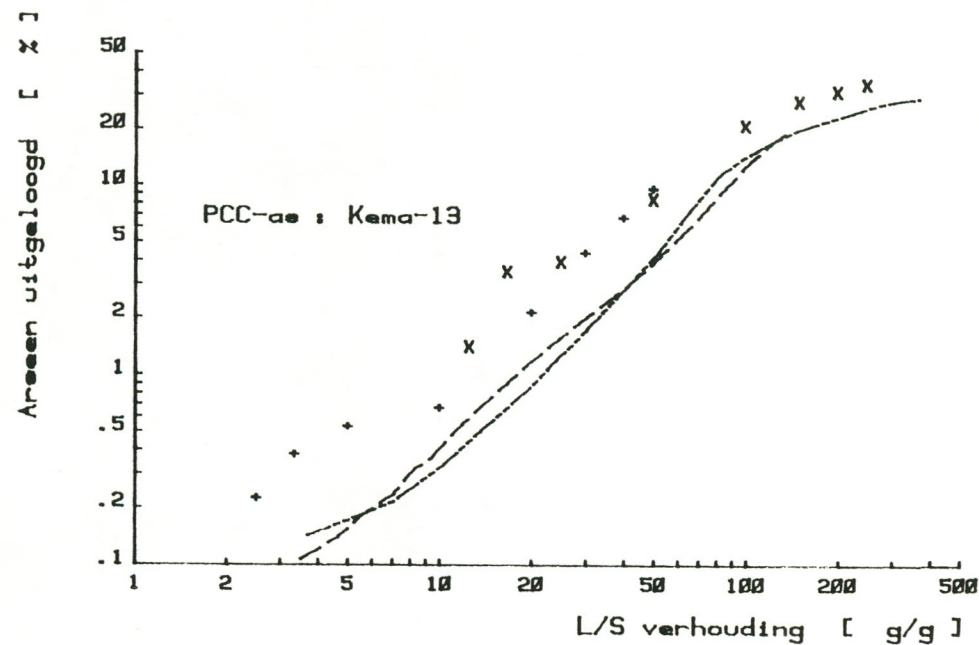
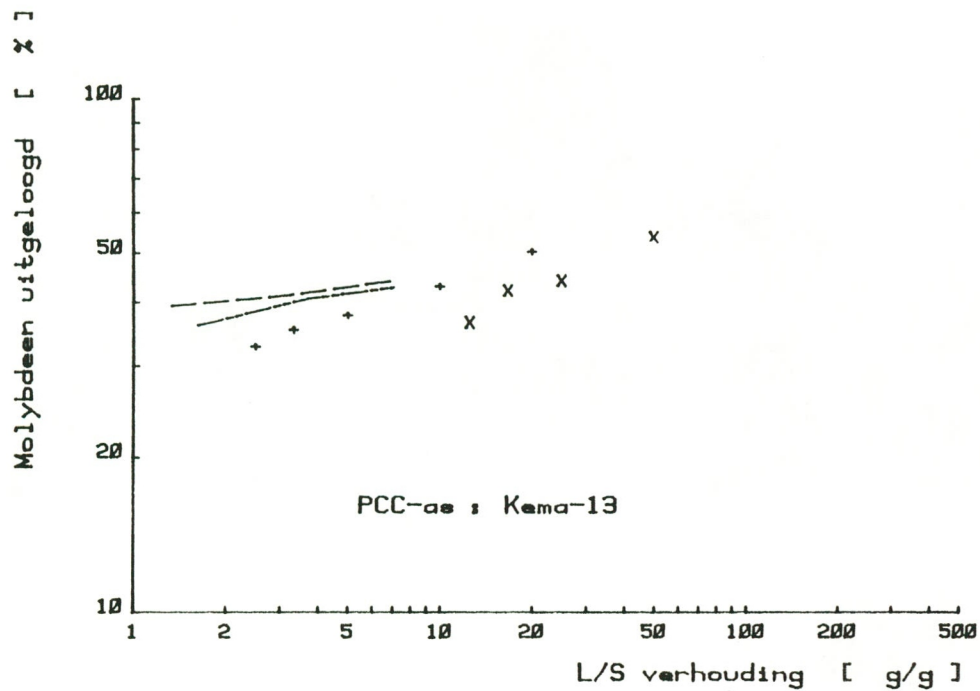
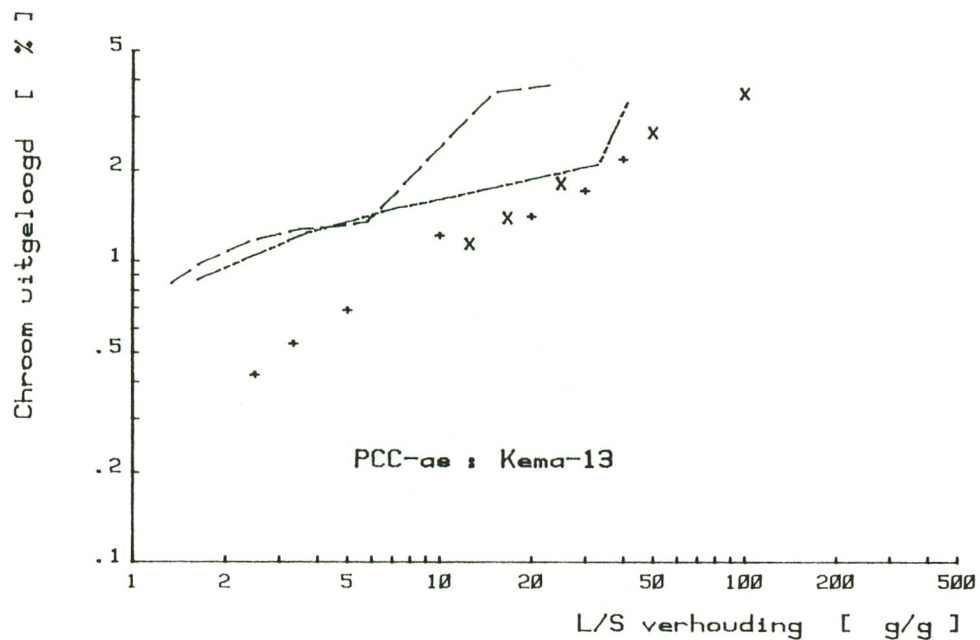


Fig. 8.3.2 : Vergelijking kolom- en cascade-echudproeven voor PCC - as



LEGENDE :

Cascade-echudproeven :

+++++ : $(L/S)_g = 10 \text{ g/g}$.

xxxxx : $(L/S)_g = 50 \text{ g/g}$.

Kolomproeven :

----- , KOLOM 9 , DIAMETER , 5.0 CM.

----- , KOLOM 10 , DIAMETER , 2.0 CM.

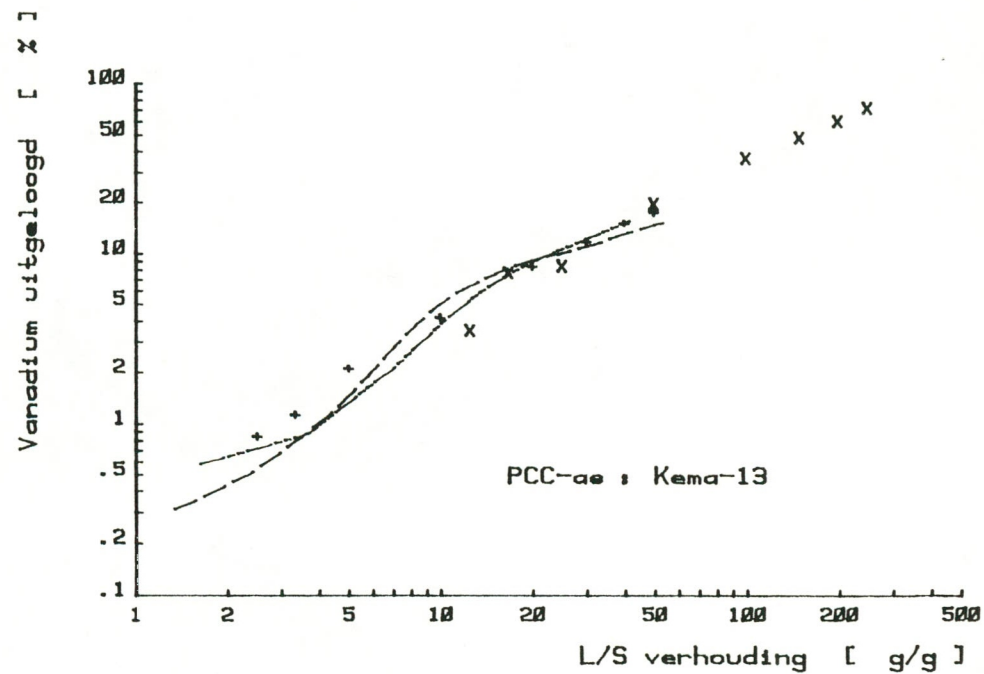
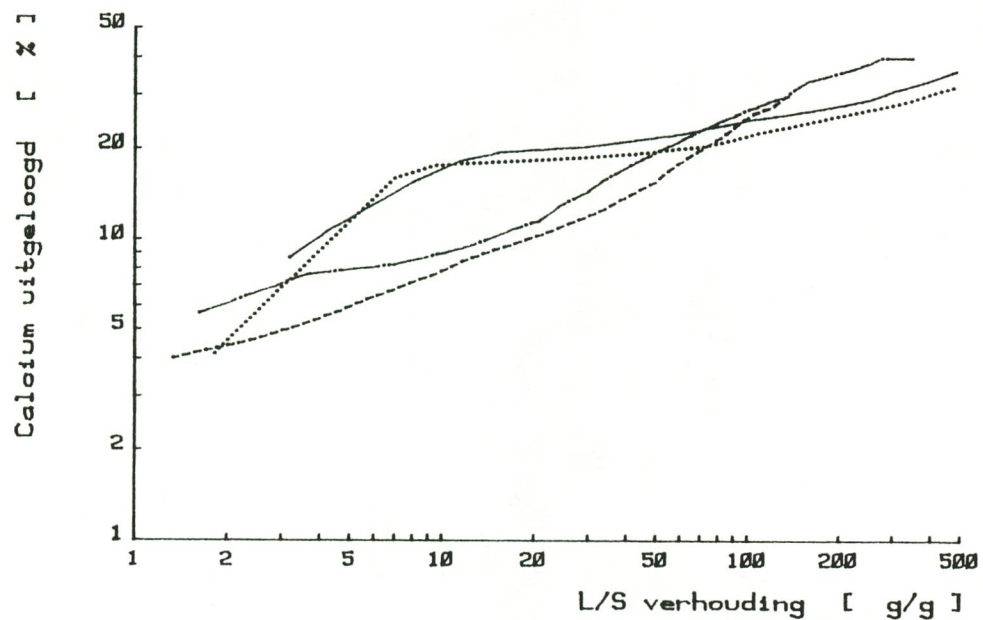


Fig. 8.4.1 : Vergelijking uitlooppercentages AFBB - as en PCC - as



LEGENDE :

AFBB-AS :

— : KOLOM 3 ; DIAMETER : 5.0 CM.

..... : KOLOM 8 ; DIAMETER : 2.0 CM.

PCC-AS :

----- : KOLOM 9 ; DIAMETER : 5.0 CM.

— : KOLOM 10 ; DIAMETER : 2.0 CM.

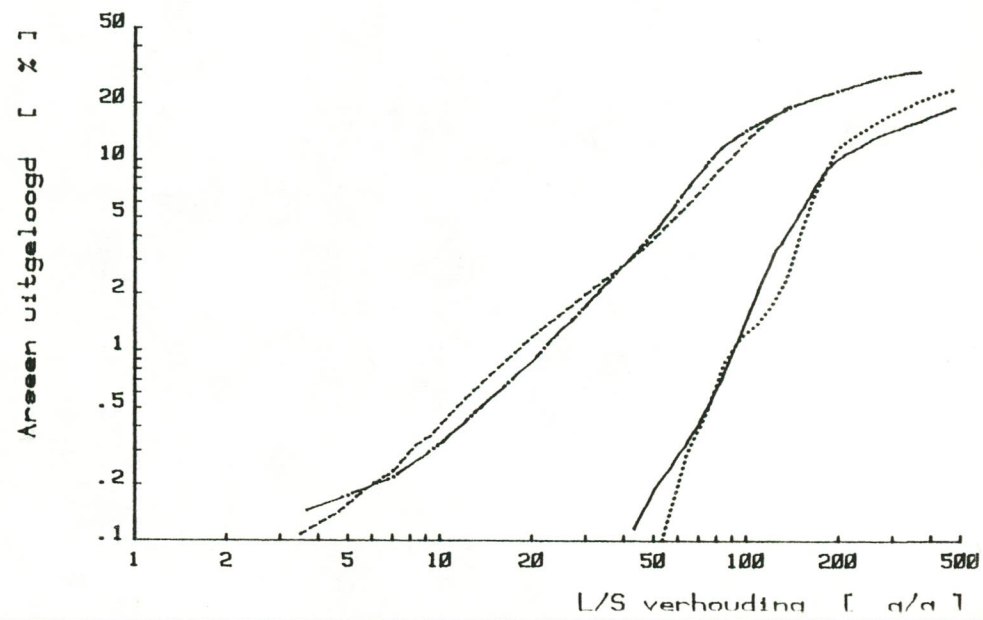
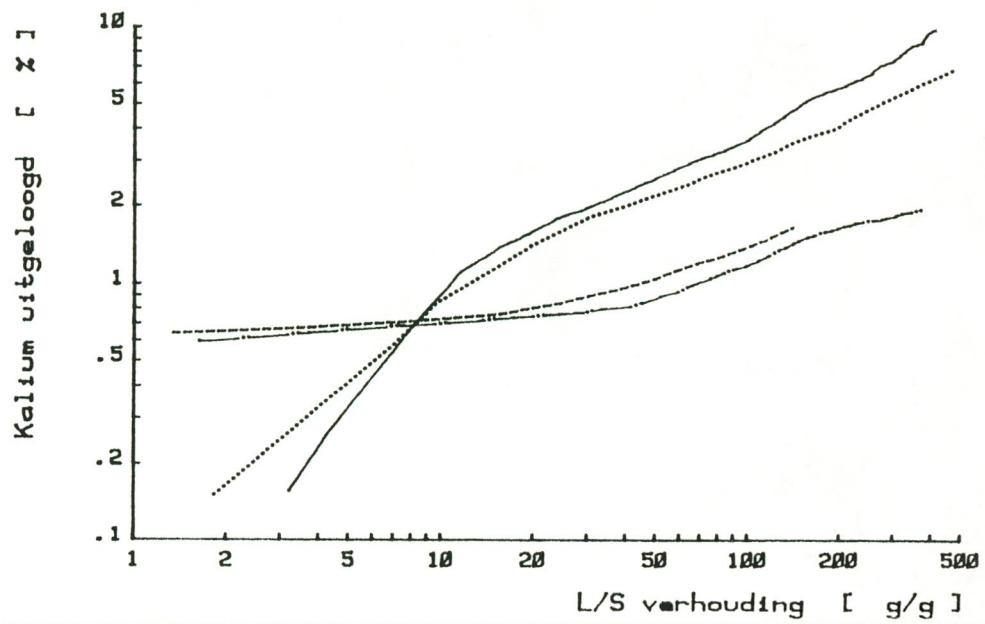
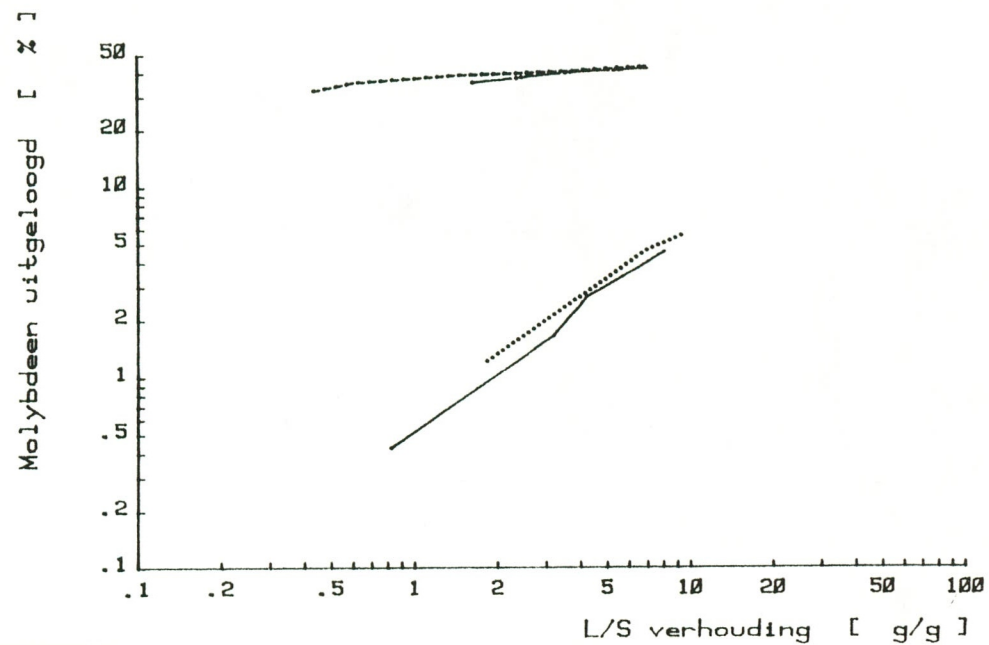
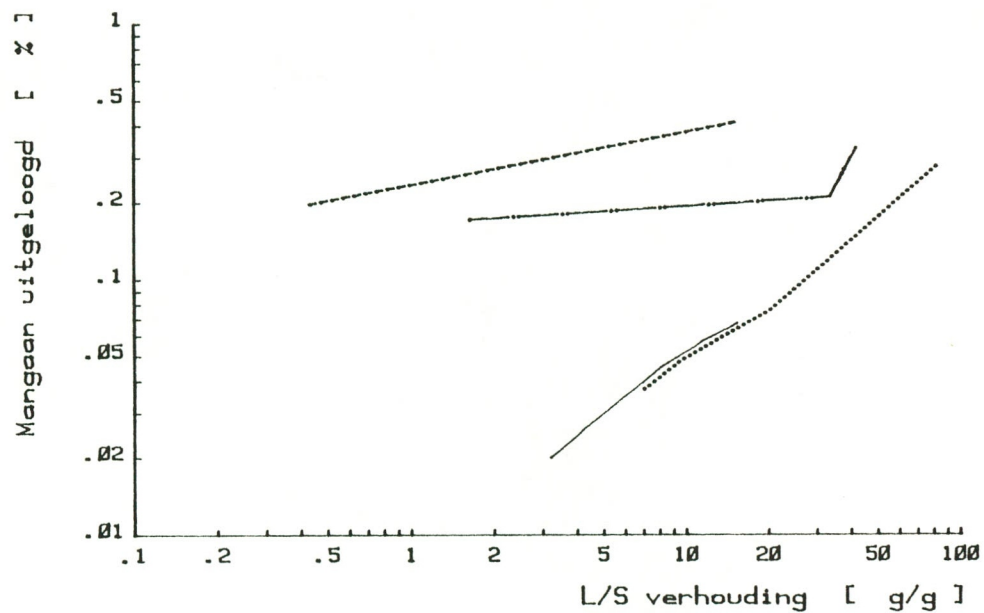


Fig. 8.4.2 : Vergelijking uitlooperpercentages AFBC - as en PCC - as



LEGENDE :

AFBB-AS :

— : KOLOM 3 ; DIAMETER : 5.0 CM.
 : KOLOM 8 ; DIAMETER : 2.0 CM.

PCC-AS :

----- : KOLOM 9 ; DIAMETER : 5.0 CM.
 — : KOLOM 10 ; DIAMETER : 2.0 CM.

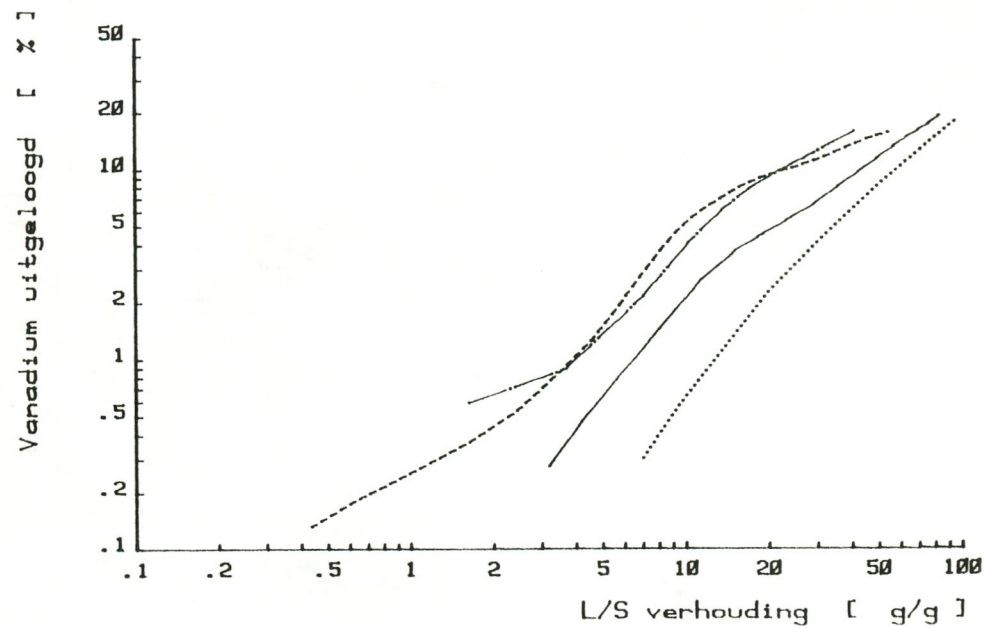
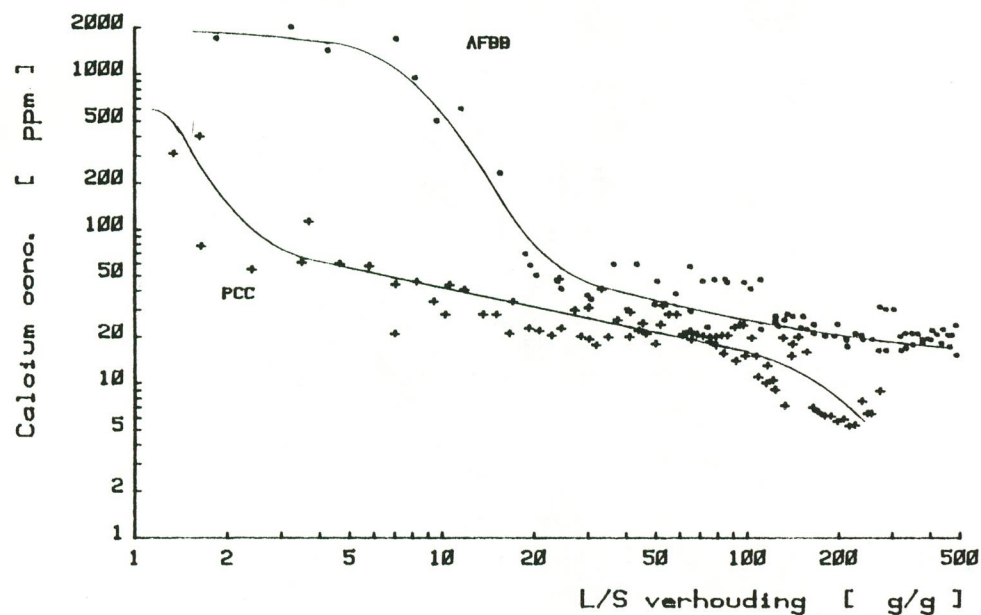


Fig. 8.4.3 : Vergelijking eluatconcentraties AFBB - as en PCC - as



LEGENDE :

AFBB-AS :

- KOLOM 3 ; DIAMETER : 5.0 CM.
- KOLOM 8 ; DIAMETER : 2.0 CM.

PCC-AS :

- +++++ KOLOM 9 ; DIAMETER : 5.0 CM.
- +++++ KOLOM 10 ; DIAMETER : 2.0 CM.

